

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES

PHYSIQUE

THESE

CONTRIBUTION
A L'ETUDE DE L'EAU DE CONSTITUTION
DES SILICES POREUSES :
EAU SUPERFICIELLE, EAU INTERNE.

Présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par **Maurice CASTAGNÉ**

Ingénieur des Industries Chimiques

Attaché de Recherches au C.N.R.S.

soutenue le octobre 1969

devant la Commission d'Examen

JURY :

MM. A. HEROLD, Président

J. BASTICK, Examineur

M. BASTICK, Examineur

1969

Digitized by the Internet Archive
in 2026

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES

PHYSIQUE

THESE

CONTRIBUTION
A L'ETUDE DE L'EAU DE CONSTITUTION
DES SILICES POREUSES :
EAU SUPERFICIELLE, EAU INTERNE.

Présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par **Maurice CASTAGNÉ**

Ingénieur des Industries Chimiques

Attaché de Recherches au C.N.R.S.

soutenue le octobre 1969

devant la Commission d'Examen

JURY :

MM. A. HEROLD, Président

J. BASTICK, Examineur

M. BASTICK, Examineur



UNIVERSITE DE NANCY

FACULTE DES SCIENCES

Doyen : M. AUBRY

Assesseur : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - ROUBAULT

Professeurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE -
LERAY - JULY - LAPORTE - EICHHORN - CAPELLE - GODEMENT -
DUBREUIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - de MALLEMAN -
LONGCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER -
CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHL.

Maîtres de conférences honoraires : MM. LIENHART -
PIERRET - M^{le} MATHIEU.

Professeurs

MM. ROUBAULT	Géologie	GAYET	Physiologie
VEILLET	Biologie Animale	HADNI	Physique
BARRIOL	Chimie Théorique	*BASTICK	Chimie
BIZETTE	Physique	DUCHAUFOUR	Pédologie
GUILLIEN	Electronique	GARNIER	Agronomie
LEGRAS	Mécanique Rationnelle	NEEL	Chimie org.indus.
BOLFA	Minéralogie	BERNARD	Géologie appliquée
NICLAUSE	Chimie	*CHAMPIER	Physique
FAIVRE	Physique Appliquée	*GAY	Chimie Biologique
AUBRY	Chimie Minérale	STEPHAN	Zoologie

MM. COPPENS	Radiogéologie	*CONDE	Zoologie
DUVAL	Chimie	*WERNER	Botanique
FRUHLING	Physique	EYMARD	Calcul dif. erint.
HILLY	Géologie	LEVISALLES	Chimie org.
LE GOFF	Génie Chimique	FELDEN	Physique
SUHNER	Phys. Expérimentale	*GOSSE	Méca. physique
CHAPON	Chimie Biologique	*DAVOINE	Physique (ENSMIM)
HEROLD	Chimie minér. indus.	HORN	Physique (1°Cycle)
SCHWARTZ B.	Exploitation minière	*ROCCI	Géologie
MALAPRADE	Chimie	* Mme LUMER	Mathématiques
*MANGENOT	Botanique	DELPUECH	Chimie Physique

(*) professeur titulaire à titre personnel.

Professeurs sans chaire

Mme BASTICK	Chimie P. C. EPINAL	FLECHON	Physique P. C.
MM. GUDEFIN	Physique	Mle HUET	MathématiquesCBG
VUILLAUME	Psychophysiologie	VIGNES	Métallurgie
FRENTZ	Biologie Animale	BALESDENT	Thermodynamique,
MARI	Chimie (ISIN)		Chim. Appli.(ENSIC)
AUROUZE	Géologie	BLAZY	Miné. Appli. (ENSG)
DEVIOT	Physique du Solide	JANOT	PhysiqueP. C. EPIN
CACHAN	Entomol. Appl. (ENSA)		

Maîtres de Conférences

MM. JACQUIN	Pédolo. etChi, agri.	BAVEREZ	Chimie (ENSIC)
MAINARD	Physique M. P.	CHAMBON	Exp. Minière(Mine)
MARTIN	Chimie P. C.	HUSSON	Physique (ENSEM)
PAULMIER	Méca. Expérimentale	WEISSLINGER	Physique

MM. PROTAS	Minéralogie	GERL	Physique(ENSEM)
JOZEFOWICZ	Physi. -Chimie	ROQUES	Chimie Générale
JURAIN	Géologie C. B. G.	FERRIER	Mathématiques
RIVAIL	Chimie Appli. (CUCES)	N...	Méca. des fluides
VILLERMAUX	Génie Chimique	N...	Méca. (ISIN)
METCHE	Bio. Appli. (Brasserie)	N...	Mathématiques
PAIR	Mathé. Appliquées	N...	Mathéma. P. C.
BAUMANN	Physique 1° Cycle	N...	Mathéma. C. B. G.
DURAND	Physique	N...	Physio. Animale
GRANGE	Physique (ISIN)	N...	Mathéma. M. P.
DEPAIX	Proba. et Stastistiques		

Chargés d'enseignements

MM. AMARIGLIO, COEURE, DAVRAINVILLE, GILORMINI,
 GIRARDEAU, HILY, MAURIN, NOVERRAZ, OVAERT, RUYER,
 WEBER;

A la mémoire de ma Mère

A mon Père

A mon Epouse

A tous les miens

A mon Maître

Monsieur le Professeur J. BASTICK

Hommage respectueux

AVANT - PROPOS

Le présent travail a été effectué dans le laboratoire de Monsieur le Professeur J. BASTICK, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques.

Que notre Maître veuille bien trouver ici l'assurance de notre respectueux attachement et de notre profonde gratitude pour le soutien bienveillant qu'il nous a toujours accordé et pour la formation qu'il nous a permis d'acquérir.

Notre reconnaissance va également à Madame M. BASTICK, Professeur à la Faculté des Sciences, pour l'intérêt qu'elle a constamment porté à notre travail et l'aide précieuse qu'elle nous a si souvent apportée.

Nous remercions également Monsieur le Directeur du Centre National de la Recherche Scientifique de l'aide matérielle qu'il a bien voulu nous accorder, et Monsieur le Professeur M. PRETTRE d'avoir accepté de nous parrainer devant cet organisme.

Nous prions Monsieur le Professeur A. HEROLD, d'agréer nos remerciements pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider notre jury d'examen.

Nous tenons aussi à dire à tous nos Camarades du Laboratoire

combien nous avons été sensibles à l'excellente ambiance et à l'esprit d'amicale coopération qui y règne grâce à eux.

Nous remercions en particulier Monsieur M. BAVEREZ qui a guidé nos premiers pas au Laboratoire et Mesdemoiselles B. CHARLES-MESSANCE et F. PEQUIGNOT qui ont eu l'obligeance de nous communiquer certains de leurs résultats.

Enfin, nous n'oublions pas ce que nous devons au personnel administratif et technique de l'Ecole et du Laboratoire et particulièrement à Monsieur J. LELAURAIN pour le précieux concours apporté à la réalisation de ce travail.

Que Madame A. BAR, qui nous a assistés de façon si efficace dans la préparation de ce mémoire, soit assurée de notre reconnaissance.

I N T R O D U C T I O N

Il est admis depuis très longtemps que les oxydes de silicium à grande surface, appelés gels de silice ou silices poreuses, et les oxydes d'aluminium et des métaux de transition, contiennent une certaine quantité d'eau. Cependant, l'étude physicochimique de la nature de cette eau n'est que relativement récente. Elle a rapidement conduit à distinguer deux formes différentes de l'eau retenue sur les gels de silice (1) : l'eau d'adsorption physique facilement éliminée par chauffage à une température fixée à 150° C et l'eau de constitution dont l'élimination s'opère progressivement au fur et à mesure de l'élévation de température entre 150 et 1100° C environ (2).

En dépit du nombre de renseignements accumulés sur l'adsorption de l'eau par les gels de silice, il reste difficile à l'heure actuelle de se faire une idée précise du mode de liaison et du comportement exact de l'eau d'adsorption physique vis-à-vis de la température. En particulier, on n'a pas relié de façon certaine la présence de cette eau moléculaire sur le solide à l'état superficiel de celui-ci et on n'a pas étudié les limites de son existence en fonction de la température et de l'histoire antérieure du gel.

La plupart des recherches portent sur l'eau de constitution. Celle-ci en effet joue un rôle capital dans le comportement des gels de silice. Elle intervient dans l'activité catalytique de ces solides :

décomposition de l'acide formique ou craquage du cumène en présence de gels de silice (3, 4, 5). Lors du processus de déshydratation le départ de l'eau de constitution provoque le frittage du gel (5, 6). Par ailleurs, la plupart des phénomènes d'absorption concernant ces solides sont déterminés par les propriétés des hydroxyles de constitution.

Les travaux effectués au cours de ces dernières années ont permis, grâce à la combinaison de méthodes d'études tant chimiques que physiques, de préciser les mécanismes mis en jeu dans le processus de déshydratation du solide et de déterminer la nature des catégories d'hydroxyles présentes sur les gels de silice qui ont subi une déshydratation sous vide à 150° C (7). A l'occasion de ces investigations il est apparu que la déshydratation n'était pas due exclusivement à un processus de surface, mais semblait correspondre également à la désorption d'hydroxyles ou d'eau moléculaire situés à l'intérieur des particules élémentaires du gel.

Dès 1953 SHAPIRO et WEISS (8) remarquaient qu'une part importante de l'eau retenue par les gels échappait à l'action de certains réactifs. Ce fait a depuis lors été confirmé (9, 10), et on peut admettre à l'heure actuelle l'existence de cette "eau interne" (10). Cependant ses propriétés et le mécanisme de son élimination sous l'action de la chaleur ne sont pas connus, bien que sa contribution aux propriétés des gels de silice soit incontestable. En effet, elle peut représenter jusqu'à 60 % du total des hydroxyles de constitution d'un gel. Il semble que la désorption de cette "eau interne" explique certains phénomènes d'empoisonnement ou de désactivation des catalyseurs avec support de silice (63). Par ailleurs, ce qui frappe lors d'une étude bibliographique sur les groupements hydroxyles des silices poreuses est la diversité des résultats et la variété des techniques opé-

ratoires des expériences de déshydratation, en particulier en ce qui concerne les temps de traitement et les processus de montée en température des gels soumis à l'action de la chaleur. Il apparaît très nettement qu'il se pose un problème de cinétique de désorption en fonction de la température et du traitement préalable du gel, ce problème a rarement été abordé (12). C'est pourquoi il nous est apparu intéressant d'essayer de déterminer les mécanismes cinétiques de la déshydratation thermique des gels et de définir la nature et les propriétés de "l'eau interne". Pour cela nous avons utilisé différentes méthodes d'investigation : thermogravimétrie, cinétique, action de l'eau lourde, action de l'eau légère. Il nous a paru utile d'associer à toutes ces techniques, la microcalorimétrie qui permet de préciser les modes et les énergies de liaison entre un réactif quelconque et la surface du gel.

Cette étude a porté sur quatre échantillons représentatifs de différentes catégories de silices poreuses.

Nous nous sommes attachés tout d'abord à étudier l'eau d'adsorption physique. Ensuite nous avons essayé de caractériser le comportement de l'eau de constitution en fonction de la température et du temps, mettant en évidence par la deutération l'existence de deux catégories différentes : l'eau de constitution superficielle et l'eau de constitution interne.

Nous avons alors tenté de dégager leur contribution respective au processus de déshydratation thermique et de déterminer les propriétés de l'eau interne.

Enfin, nous avons essayé de caractériser la répartition énergétique des différents sites superficiels lors du processus de réhydratation.

— ° — ° — ° — ° —

Le plan général de ce travail sera donc le suivant :

- CHAPITRE I : Caractéristiques des gels étudiés.
- CHAPITRE II : Etude de l'eau d'adsorption physique.
- CHAPITRE III : Etude de l'eau de constitution.
- CHAPITRE IV : Propriétés de l'eau interne.
- CHAPITRE V : Etude de la réhydratation.

— ° — ° — ° —

CHAPITRE I

CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS ETUDIES

Les échantillons sélectionnés pour notre étude sont les suivants : deux gels de silice industriels du type xérogels de la Compagnie de Saint-Gobain, l'Aérosil fabriqué par la firme DEGUSSA et un Aérogel préparé au laboratoire par B. CHARLES MESSANCE, selon la méthode CARTERET (13, 14). Nous les désignerons respectivement par les lettres : M', D, S et E'.

Les gels M' et D se présentent sous la forme de particules translucides de granulométrie voisine de 1 mm de diamètre (30 - 32 AFNOR). Ils sont obtenus industriellement par action de l'acide sulfurique sur du silicate de sodium.

L'Aérosil d'aspect pulvérulent est préparé par combustion du tétra-chlorure de silicium : sa granulométrie extrêmement fine, comporte un maximum aigu aux environs de 20 microns.

L'Aérogel se présente sous la forme d'une poudre blanche d'aspect crayeux constituée de grains sensiblement sphériques de dimension voisine de 0,2 mm de diamètre. Ce produit a été obtenu par la méthode dite au formol (14) : on précipite la silice par action d'une solution de formol à 30 % sur une solution de silicate de sodium. Le gel est lavé jusqu'à neutralité et séché ensuite à l'étuve à 100° C.

I - ANALYSE CHIMIQUE

Les gels d'origine industrielle contiennent de nombreuses impuretés minérales. L'Aérogel préparé au laboratoire est plus pur et il faut des méthodes analytiques sensibles pour mettre en évidence les impuretés minérales qui s'y trouvent : K, Na, essentiellement et dont les concentrations varient entre 100 et 500 ppm. Ces cations proviennent essentiellement des impuretés de la solution de silicate. Il est possible de diminuer dans un rapport de 10 environ la teneur en impureté des gels par lavage prolongé en milieu aqueux légèrement acide ou basique. Cependant ce traitement modifiant la texture des gels (15) et les résultats de nos expériences étant peu sensibles aux impuretés présentes dans nos échantillons, nous n'avons pas purifié les gels étudiés.

Les conclusions de l'analyse chimique des échantillons effectuée au laboratoire par B. CHARLES MESSANCE et F. PEQUIGNOT (16) sont rassemblées dans le tableau I :

Echantillons	Fe+++	Al+++	Na+	K+	Ca ++	SO ₄ ⁻⁻	Cl ⁻
Aérogel E'	-	-	0,05	0,01	-	-	-
Aérosil	0,005	0,03	0,010	-	0,002	-	0,03
Gel D	0,009	0,15	0,20	0,01	0,01	0,50	-
Gel M'	0,007	0,10	0,25	-	0,06	0,30	-

(en ion/g %)

Tableau I : Analyse chimique des échantillons.

Dans tous nos essais, et pour l'ensemble de notre travail les résultats sont rapportés au gramme de silice anhydre calcinée à 1150°C.

L'existence d'une teneur importante en impuretés des gels D et M' (surtout Al_2O_3 , Na_2O et SO_4^{--} ...) s'explique par le mode de préparation de ces deux gels. Par contre, l'Aérosil et l'Aérogel E' sont plus purs car les matières premières nécessaires à leur obtention sont d'une plus grande pureté.

Les différentes méthodes de dosage employées nécessitent la mise en solution de l'échantillon de la façon suivante : une prise d'essai de l'ordre de 2 g est attaquée dans un creuset en platine par un mélange acide fluorhydrique - acide perchlorique. On reprend par de l'eau additionnée d'un peu d'acide chlorydrique (sauf pour le dosage du chlore) et on ajuste la solution à 50 ou 250 cm^3 selon le cas.

Les dosages du fer et de l'aluminium sont effectués par colorimétrie à l'orthophénanthroline pour l'un et à l'ériochromecyanine R1 en présence d'acide thyoglycolique (17) pour l'autre. En ce qui concerne le sodium, le calcium, et le potassium, on a opéré par spectrométrie de flamme sur la solution amenée à 250 cm^3 . L'analyse des ions SO_4^{--} est conduite par gravimétrie sur SO_4Ba et le chlore est dosé par une solution titrée de nitrate mercurique.

II - TEXTURE DES ECHANTILLONS

1) Aires spécifiques

La surface spécifique des échantillons préalablement déshydra-

tés à T° C est mesurée par adsorption d'azote à -196° C en utilisant un appareil volumétrique qui a fait l'objet de nombreuses descriptions (18, 19) suivant une méthode mise au point par BRUNAUER, EMMET, et TELLER (18). Les isothermes tracées sont du type II pour l'Aérosil et l'Aérogel E' et du type IV et I de la classification de BRUNAUER (19) pour le gel M' et D.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau II pour des températures de dégazage comprises entre 200 et 900° C.

Température T° C du traitement thermique	200	300	400	500	600	700	800	900
Aérogel E'	286	280	278	276	276	262	230	160
Aérosil	185	184	182	181	179	174	169	-
Gel M'	350	350	340	340	280	260	200	-
Gel D	790	750	740	720	620	560	482	420

Tableau II : Aires spécifiques (en m²/g)

Nous constatons que les gels industriels, M' et D, contenant du sodium en impureté ont un seuil de frittage relativement bas pour des xérogels. De même, la variation de la surface en fonction de la température de chauffe montre que l'Aérogel commence à fritter à des températures de l'ordre de 700° C. Par contre, la stabilité thermique de l'Aérosil est meilleure puisqu'il faut atteindre des températures nettement supérieures à 800° C pour le voir perdre 10 % de sa

surface initiale.

2) Diamètre moyen des pores

Pour définir la porosité de ces solides, il est intéressant de disposer d'un paramètre géométrique moyen caractéristique des pores. Pour cela, on se représente généralement ceux-ci comme des canaux cylindriques dont le diamètre se déduit aisément de la connaissance de leur volume total et de leur surface, sachant que l'aire géométrique des grains est négligeable devant l'aire des pores. On a donc la relation $\bar{D}_p = \frac{4}{A} V_p$, où $\bar{D}_p$, diamètre moyen des pores, est défini comme le diamètre d'un cylindre unique dont le volume serait égal au volume total des pores V_p (en cm^3/g) obtenu à partir des isothermes d'adsorption d'azote à -196°C , et dont la surface aurait la même mesure que $A(\text{m}^2/\text{g})$, aire B. E. T. de l'échantillon.

Une difficulté apparaît dans l'évaluation de $\bar{D}_p$ pour l'Aérogel E', en effet, il est très malaisé de préciser sur l'isotherme d'adsorption, le moment exact où la saturation est atteinte et l'on peut admettre que pour cet échantillon V_p n'est connu qu'à 5 % près environ. Pour l'ensemble des gels étudiés, $\bar{D}_p$ prend les valeurs suivantes :

- Aérogel E'	:	$\bar{D}_p \# 450 \overset{\circ}{\text{Å}}$
- Aérosil	:	$\bar{D}_p \# 117 \overset{\circ}{\text{Å}}$
- Gel M'	:	$\bar{D}_p \# 80 \overset{\circ}{\text{Å}}$
- Gel D	:	$\bar{D}_p \# 21 \overset{\circ}{\text{Å}}$

Ces résultats qui sont pratiquement indépendants de la température de dégazage des échantillons (12) permettent de classer l'Aérosil, le gel M' et l'Aérogel E', parmi les gels macroporeux, et le gel D par-

mi les gels microporeux.

3) Répartition des pores en fonction de leur rayon

Pour mieux comprendre la texture de ces solides, il est nécessaire de procéder à une étude de la répartition des pores en fonction de leur rayon sur les échantillons traités à différentes températures. La méthode de PIERCE (20) nous a permis d'effectuer les calculs correspondants.

Les courbes $\sum A_p = f(r_p)$ reproduites sur la figure 1, donnent la fraction de l'aire spécifique relative aux pores de rayon supérieur à r_p lorsque les échantillons ont été dégazés à 200° C.

Les courbes différentielles (figure 1) donnent les valeurs de $\frac{\Delta A_p}{\Delta r}$ en fonction de r_p , ΔA_p étant l'aire des pores dont le rayon est compris entre $(r_p - \frac{\Delta r}{2})$ et $(r_p + \frac{\Delta r}{2})$.

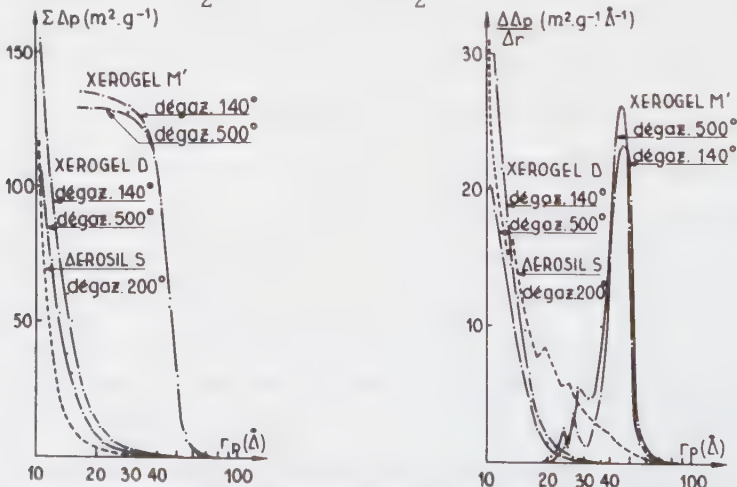


Fig 1 - Répartition de l'aire des pores en fonction de leur rayon : courbes cumulatives et différentielles.

On constate que la distribution des pores du gel M' est resserrée autour d'un seul maximum situé à $46 \text{ \AA}$. On ne trouve pratiquement pas de capillaires de rayon supérieur à $70 \text{ \AA}$ ou inférieur à $20 \text{ \AA}$.

La courbe relative au gel D est caractéristique d'une porosité très fine ne comportant pratiquement pas de pores de rayon supérieur à $30 \text{ \AA}$.

L'examen de la courbe cumulative indique que l'aire développée par les capillaires de diamètre supérieur à $22 \text{ \AA}$ est beaucoup plus faible que l'aire B. E. T. Il faut donc admettre la présence d'un grand nombre de pores de diamètre inférieur à $22 \text{ \AA}$, limite au dessous de laquelle le calcul ne peut pas être poursuivi.

La courbe différentielle caractéristique de l'Aérosil S est également marquée par un maximum à $11 \text{ \AA}$. Mais on note que l'analyse de la courbe cumulative conduit pour l'aire totale à une valeur voisine de celle de l'aire B. E. T., la texture poreuse de l'Aérosil ne comporte donc que peu de capillaires de diamètre inférieur à $22 \text{ \AA}$.

L'Aérogel E' se caractérise (figure 2) par une répartition de pores en deux familles bien distinctes, séparées par un domaine où la condensation capillaire est pratiquement nulle. Ce gel apparaît comme constitué par des particules creusées par un réseau de pores de rayons compris entre 20 et $50 \text{ \AA}$. La seconde famille de pores est constituée par les interstices entre les grains élémentaires, ces canaux ont des rayons compris entre 300 et $1.000 \text{ \AA}$; la plus grande partie du volume poreux est formée par la seconde famille de pores (16).

On peut remarquer sur les figures 1 que le chauffage à 500° C n'apporte que peu de modification à la structure poreuse du gel.

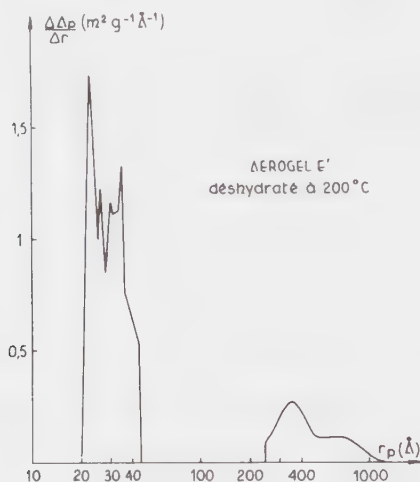


Fig 2 - Répartition de l'aire des pores en fonction de leurs rayons :
Courbe différentielle (Gel E').

4) Diamètre des particules élémentaires

En considérant la valeur des rayons des pores et des volumes poreux, et les températures de début de frittage nous pouvons classer les gels considérés suivant différents modèles (21).

Ainsi l'Aérogel E' pourra être formé de particules distinctes de dimensions assez uniformes, entourées de grands espaces vides déterminant un volume poreux important. Les autres échantillons, au contraire, seront constitués de particules rapprochées, reliées par des ponts siloxanes (Si-O-Si) ou accolées, et formant une masse plus ou moins compacte creusée parfois de pores de tailles variables.

Connaissant l'aire spécifique A d'un gel, et la densité vraie d de la silice, on peut se faire une idée de la taille moyenne de ses particules élémentaires assimilées à des sphères plus ou moins individualisées, en calculant leur diamètre D par la formule :

$$D = \frac{6}{A \cdot d} \quad \text{avec } d = 2,2$$

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau IV pour différentes températures de déshydratation des échantillons.

Température du traitement thermique T° C	200° C	400° C	600° C	800° C
Aérogel E'	95	100	115	270
Aérosil	145	148	150	160
Gel M'	78	80	96	135
Gel D	35	40	45	57

Tableau IV : Diamètre des particules élémentaires exprimé en Angströms.

CHAPITRE II

ETUDE DE L'EAU D'"ADSORPTION PHYSIQUE"

DES GELS DE SILICE

Dans un premier temps, il était intéressant d'étudier ce que l'on désigne habituellement sous le nom : "d'eau d'adsorption physique" des gels de silice par une méthode permettant de mesurer l'énergie d'adsorption de cette eau moléculaire : la microcalorimétrie. Ce chapitre concerne donc uniquement "l'eau d'adsorption physique", l'étude de l'eau de constitution fera l'objet des prochains chapitres.

La connaissance du mécanisme de l'adsorption est susceptible de fournir de précieux renseignements sur la nature du support solide sur lequel cette eau est fixée, sur son mode de liaison à la surface du gel, et sur le processus de l'adsorption, lui-même (22, 23). CALVET a proposé (24, 25) une méthode thermocinétique et thermogravimétrique qui permet de suivre avec beaucoup de précision l'action de l'eau sur les gels à température ambiante. Il nous a paru intéressant d'utiliser ce moyen pour étudier l'eau moléculaire physiquement adsorbée sur les gels de silice : liaison avec le solide et mobilité de ces molécules.

Nous allons exposer brièvement les techniques expérimentales que nous avons utilisées puis, nous examinerons les renseignements d'ordre théorique obtenus à partir des différents thermogrammes en-

registrés.

I - APPAREILLAGE

Le microcalorimètre

Le microcalorimètre de CALVET semble particulièrement bien adapté à l'étude des propriétés de l'eau retenue sur des solides. En effet, les calorimètres adiabatiques à thermocouples fonctionnent à température trop variable au cours de l'expérience pour maintenir les surfaces dans un état bien défini tout au long de l'enregistrement des thermogrammes, et les calorimètres isothermes ont une trop grande inertie.

Le microcalorimètre CALVET n'appartient à aucune des deux catégories précédentes. Son principe repose sur l'évaluation du flux de chaleur passant d'une enceinte interne à une enceinte externe. Ce flux transformé presque intégralement en courant électrique par les thermocouples (500 par élément microcalorimétrique) est enregistré sous forme de thermogrammes. Par ailleurs, l'emploi d'un système différentiel et les caractéristiques générales de l'appareil assurent une grande stabilité du zéro expérimental et permettent des expériences de très longue durée. L'appareil de CALVET, à la fois très fidèle et très précis, permet ainsi de mesurer de faibles quantités de chaleur dégagées pendant des intervalles de temps assez longs.

a) Description

Le calorimètre se compose essentiellement d'une cellule de mesure logée dans une cavité dont la paroi constitue l'enceinte externe, la paroi de la cellule calorimétrique constituant l'enceinte interne (26). Celle-ci est constituée par une feuille d'argent A (figure 3), recouverte extérieurement d'une très mince pellicule de mica de 0,01 mm d'épaisseur. Sur toute la surface de cet isolant électrique viennent s'appuyer les soudures de deux ensembles de thermocouples (B), appelées piles. Les soudures externes de ceux-ci sont en contact avec l'enceinte externe C. Quatre éléments identiques à celui représenté sur la figure 3, constituent le "cœur" de l'appareil.

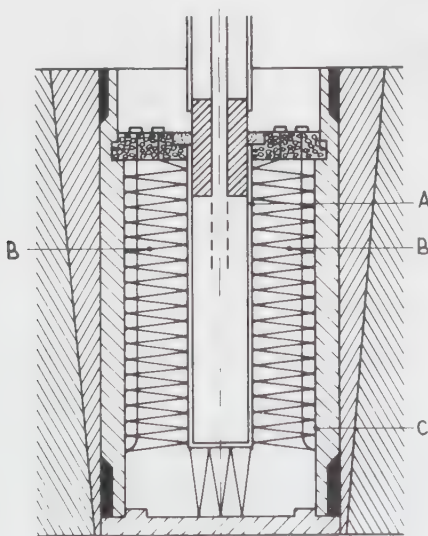


Fig. 3 - Un élément calorimétrique.

Ces éléments calorimétriques sont disposés symétriquement par rapport à un plan diamétral dans un bloc cylindrique en aluminium,

et couplés deux à deux (figure 4). Ce bloc est enserré vers le haut et vers le bas par deux troncs de cône d'aluminium (C, C'), ces cônes reposant au centre des bases de deux cylindres métalliques A et B de forte épaisseur entourant l'ensemble. Ce dispositif équirépartiteur

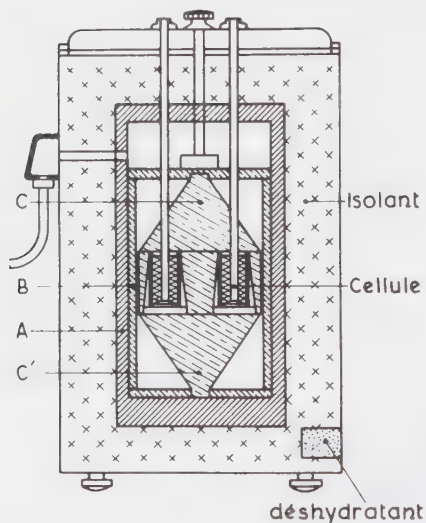


Fig. 4 - Schéma du microcalorimètre.

b) Théorie de l'appareil

L'hypothèse d'une grande uniformité thermique de l'enceinte interne et de son contenu a permis à A. TIAN (26) de bâtir une théorie simplifiée de l'appareil. Dans le cas général, il suffit d'introduire certaines corrections aux courbes enregistrées pour pouvoir se placer dans le cadre de l'hypothèse de A. TIAN.

1 - Equation fondamentale relative à un seul élément microcalorimétrique.

Le contenu de l'enceinte interne est supposé avoir une conduc-

isole l'appareil de toute perturbation thermique extérieure.

Un contacteur, placé à l'intérieur de l'appareil permet de modifier sa sensibilité en faisant varier le nombre de thermocouples utilisés. L'ensemble des appareils d'enregistrement et du microcalorimètre est situé dans une pièce thermostatée avec sas d'entrée. La température ambiante est enregistrée et maintenue constante à $\pm 0,10^\circ \text{C}$ près.

tibilité thermique infinie : uniformité de la température T_i de chaque points, variable avec le temps.

Considérons un élément calorimétrique et appelons W la puissance calorifique développée dans cet élément à l'instant t . Elle est pour une part dissipée sous forme d'un flux de chaleur F qui sort de la cellule et qui est proportionnel à la différence $T_i - T_e = T$ des températures de l'enceinte interne et externe.

$$\text{Soit : } F = p(T_i - T_e) = pT \quad (1)$$

p : coefficient de fuite thermique de l'élément considéré, est une constante importante de l'appareil et se mesure en

$$\text{Cal} \times \text{Sec}^{-1} \times (^{\circ} \text{C})^{-1}$$

L'autre partie de l'effet thermique W élève la température de l'enceinte interne de $dT_i = dT$ (en supposant par construction la température T_e constante). Si C_o désigne la capacité calorifique du contenu de l'enceinte interne, cette fraction de W vaut :

$$C_o \frac{dT}{dt}$$

$$\text{On peut donc écrire que } W = pT + C_o \frac{dT}{dt} \quad (2)$$

Si l'inertie mécanique de l'équipage mobile du galvanomètre et la self-induction du circuit sont négligeables, la déviation D résultante est proportionnelle à T .

$$\text{soit : } D = gT \quad (3)$$

g étant une constante qui dépend de la sensibilité du galvanomètre.

L'équation fondamentale (1) prend alors la forme :

$$W = \frac{pD}{g} + \frac{C_0}{g} \left(\frac{dD}{dt} \right) \quad (4)$$

En réalité il est certain que l'hypothèse précédente de A. TIAN qui conduit à l'équation (4) n'est pas vérifiée : il existe toujours une hétérogénéité de température dans l'enceinte interne lorsqu'elle contient une source de chaleur. C'est le déséquilibre thermique interne D_i . On peut donc généraliser, à condition de remplacer la capacité calorifique réelle C_0 par une capacité calorifique apparente C . Celle-ci vaut : $C = C_0 + D_i p$, mais peut être calculée aisément à partir des courbes d'étalonnage. Dans le cas général l'équation fondamentale (4) devient alors :

$$W = \frac{pD}{g} + \frac{C}{g} \left(\frac{dD}{dt} \right) \quad (5)$$

2) - Emploi de l'appareil pour la mesure des débits de chaleur.

Considérons la courbe enregistrée correspondant à une puissance calorifique W produite dans la cellule laboratoire entre les instants t et t' par le phénomène thermique à étudier. La quantité de chaleur dissipée dans le calorimètre entre les instants t et t' est :

$$Q \int_t^{t'}$$

L'équation (5) nous donne par intégration :

$$Q \int_t^{t'} W dt = \int_t^{t'} \frac{p}{g} D dt + \int_t^{t'} \frac{C}{g} dD \quad (6)$$

Dans le premier terme de l'expression (6) $\int_t^{t'} D \, dt$ représente

l'aire A comprise entre la courbe enregistrée et l'axe des temps dans l'intervalle (t, t').

Le deuxième terme $\frac{C}{g} \int_t^{t'} dD$, représente $\frac{C}{g} (D' - D)$,

où (D' - D) est la différence des déviations galvanométriques entre les instants t' et t.

$$\text{Soit : } Q_{\frac{t'}{t}} = \frac{P}{g} A + \frac{C}{g} (D' - D) \quad (7)$$

Dans l'équation (7) il est très facile de rendre nul le terme $\frac{C}{g} (D' - D)$ en ramenant la déviation du galvanomètre à l'instant t, choisi au zéro initial, de façon que (D' - D) = 0.

Nous nous placerons toujours dans ces conditions, dès lors l'évaluation de la chaleur produite dans la cellule calorimétrique se ramène au coefficient $\frac{P}{g}$ près, à la mesure de l'aire A des thermogrammes enregistrés ; ce coefficient $\frac{P}{g}$ nous est donné par les courbes d'étalonnage.

c) Etalonnage de l'appareil

1 - Déviation constante (phénomènes thermiques lents).

Une puissance calorifique stable est produite par effet JOULE

dans la cellule calorimétrique, et provoque une déviation D du spot du galvanomètre. On choisit l'instant initial où l'on déclenche l'effet JOULE dans la cellule de telle sorte que le spot décrive depuis un certain temps une ligne de base rectiligne (c'est-à-dire on impose $\frac{dD}{dt} = 0$)

L'équation fondamentale (5) se réduit donc à :

$$W = \frac{P}{g} D \quad \text{ou} \quad \frac{P}{g} = \frac{W}{D}$$

- Calcul de $\frac{P}{g}$:

Pour déterminer le rapport $\frac{P}{g}$ il suffit d'enregistrer la déviation du spot du galvanomètre en fonction du temps, correspondant à une puissance calorifique W connue (figure 5). Le zéro expérimental est représenté par la droite OAG. La courbe ABC décrite alors par le spot galvanométrique tend à devenir parallèle à l'axe des temps. La déviation constante D est Aa.

L'effet JOULE fournit facilement une puissance calorifique connue et constante. La résistance chauffante placée dans la cellule microcalorimétrique est en Nikrothal émaillé et vaut 836 ohms. Le courant i est fourni par une alimentation de 12 volts stabilisée par une diode Zehner et il est mesuré par un galvanomètre de grande précision. Le fil de Nikrothal est bobiné sur deux lames minces de mica maintenues en forme de dièdre, et plongé dans de l'huile de silicone dans un récipient de verre qui entre à frottement doux dans la cellule calorimétrique proprement dite.

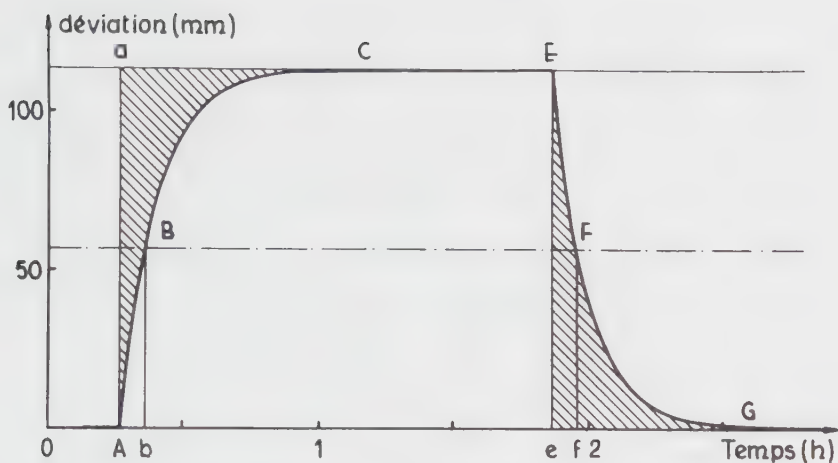


Fig. 5 - Courbe d'étalonnage.

Les galvanomètres de mesure des courants produits par les thermopiles sont du type SEFRAM, de sensibilité $2,6 \cdot 10^{-9}$ A/mm à 1 mètre et couplés à deux enregistreurs SEFRAM photodyne.

Cet étalonnage nous a donné les résultats suivants à 25°C :
contacteur du microcalorimètre en position :

- petite sensibilité :

$$p/g = 5,992 \cdot 10^{-6} \text{ cal. sec.}^{-1} \text{ mm}^{-1}$$

- moyenne sensibilité :

$$p/g = 2,720 \cdot 10^{-6} \text{ cal. sec.}^{-1} \text{ mm}^{-1}$$

- grande sensibilité :

$$p/g = 2,347 \cdot 10^{-6} \text{ cal. sec.}^{-1} \text{ mm}^{-1}$$

On peut également dépouiller les courbes d'étalonnage (figure 5), connaissant la vitesse de déroulement du papier d'enregistrement, en calculant la correspondance entre 1 mm^2 de l'aire du thermogramme pour 1 calorie dégagée dans la cellule calorimétrique. En moyenne sensibilité, avec une vitesse de déroulement de 5 cm/h, 1 mm^2 représente $18,6 \cdot 10^{-5}$ calorie, le calorimètre étant à température ambiante. La température d'utilisation de l'appareil modifie légèrement ce rapport : à 150° C dans les mêmes conditions, 1 mm^2 représente $18,9 \cdot 10^{-5}$ calorie. Il est donc nécessaire de procéder à un nouvel étalonnage pour chaque température d'utilisation du microcalorimètre.

- Calcul de $\frac{C}{g}$:

On utilise la constante de temps $\tau = \frac{C}{p}$ déterminée elle-

même au moyen de la courbe enregistrée (figure 5) sur laquelle on mesure la durée de demi-déviations $ef = T$

$$\text{on a : } \tau = \frac{T}{\text{Log} 2}$$

on remarque que : $\tau = \frac{C/g}{p/g}$ on déduit donc C/g de la connaissance de τ et de p/g .

La constante de temps du microcalorimètre que nous utilisons et dans les conditions dans lesquelles nous l'utilisons vaut :

$$\tau = 312 \text{ secondes}$$

On a donc la valeur C/g pour les 3 sensibilités de l'appareil :

- petite sensibilité :

$$1,870 \cdot 10^{-3} \text{ cal. mm}^{-1}$$

- moyenne sensibilité :

$$0,850 \cdot 10^{-3} \text{ cal. mm}^{-1}$$

- grande sensibilité :

$$0,730 \cdot 10^{-3} \text{ cal. mm}^{-1}$$

L'intérêt de ce rapport C/g est qu'il permet de corriger les courbes enregistrées en vue de leur faire représenter correctement (à une constante près) la thermocinétique d'un phénomène $W = f(t)$.

En effet l'équation (5) donne :

$$W = f(t) = \frac{P}{g} D + \frac{C}{g} \frac{dD}{dt}$$

Cette dernière courbe se déduit (à une constante près) du thermogramme $D = f(t)$ par addition à chaque ordonnée du produit C/g par la pente de la courbe au point considéré. Pour les phénomènes lents, ces corrections sont négligeables car $\frac{dD}{dt}$ est faible et la courbe directement enregistrée peut souvent être sensiblement confondue avec celle qui représente la thermocinétique du phénomène (27).

2 - Déviatiou dans le cas de phénomènes rapides

Il convenait de s'assurer que l'éta'onnage obtenu pour des phé-

nomènes lents restait valable lorsque le dégagement de chaleur est de courte durée par rapport à la constante de temps de notre appareil. Le problème se pose lorsque nous injectons de la vapeur d'eau sur un gel par petits incréments : les courbes obtenues ont la forme de celle représentée sur la figure 6a, caractérisant une absorption relativement rapide. En utilisant l'effet JOULE, nous obtenons des courbes semblables à ces dernières, en faisant passer un courant électrique dans une résistance située dans la cellule calorimétrique, pendant des temps variables de l'ordre de quelques minutes (figure 6b). Si nous relient la surface des pics obtenus dans de telles conditions à la quantité de chaleur dégagée dans la cellule nous retrouvons la relation $1 \text{ mm}^2 = 18,6 \cdot 10^{-5}$ calorie dans les mêmes conditions expérimentales. Ce résultat est valable tant que la durée de l'échauffement est supérieure à $\tau/10$ soit 30 secondes environ.

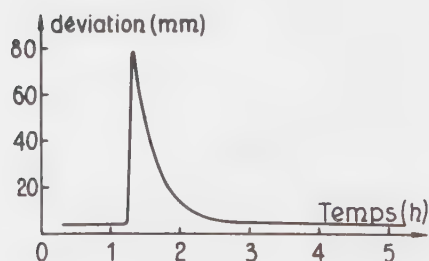


Fig. 6a

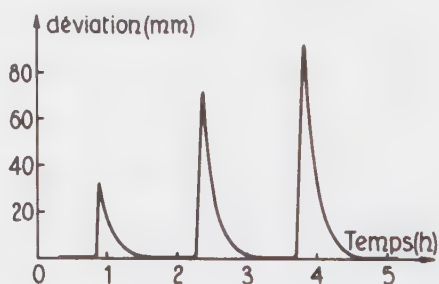


Fig. 6b

Pour toutes les expériences calorimétriques faites sur les gels de silice nous étions toujours placés dans le cadre de cette hypothèse, et nous avons donc un seul système d'étalonnage : celui relatif aux phénomènes lents.

II - MODE OPERATOIRE ET RESULTATS

Pour étudier "l'eau d'adsorption physique" des gels de silice par microcalorimétrie, nous avons procédé à deux séries d'expériences :

- l'une portant sur la désorption
- l'autre sur l'adsorption de la vapeur d'eau à la surface d'échantillons préalablement déshydratés.

1 - Etude thermocinétique de la désorption de l'eau moléculaire retenue sur les gels

a) Mode opératoire

Le gel est déshydraté sous vide dans le microcalorimètre "moyennes températures" par paliers à des températures de 30, 70, 100, 120, 150, et 180° C. Il est convenu d'admettre que jusqu'à 200° C l'eau moléculaire est physiquement retenue sur le gel (7). L'eau dégagée au cours du temps pour chaque température de traitement est dosée par une mesure de pression dans une enceinte de volume déterminé à l'aide d'un manomètre à membrane ATLAS MCT et sa chaleur de désorption est déduite des thermogrammes.

On utilise deux cellules, l'une laboratoire l'autre témoin, le schéma du montage est représenté sur la figure 7.

L'échantillon, pesé dans l'ampoule en pyrex A, est tout d'abord dégazé à la température du palier inférieur, c'est-à-dire 70° C par exemple pour l'expérience à 100° C, sous un vide de 10^{-4} mm de

mercure, pendant quelques heures, dans un four à l'extérieur du microcalorimètre. L'ampoule A ainsi que son ampoule témoin B, rapidement préchauffées à la température du microcalorimètre, sont introduites dans celui-ci "en différentiel" (figure 7). Après un temps de déséquilibre du microcalorimètre de l'ordre de 10 minutes, la cellule A est raccordée à l'ensemble de l'appareil volumétrique dans lequel on fait le vide par le robinet r1. Ce robinet est ensuite fermé, isolant ainsi l'appareil de la rampe à vide. Le tube en U est plongé dans un

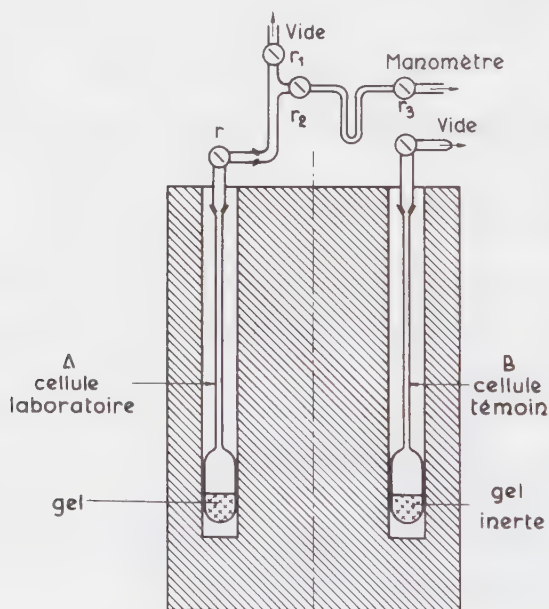


Fig. 7 - Schéma du dispositif expérimental.

dans un vase DEWAR rempli d'air liquide, on ouvre r de façon que la vapeur d'eau désorbée par le gel se condense dans le tube en U, simultanément on commence l'enregistrement du thermogramme. La manœuvre des robinets r2 et r3 permet de transférer dans le manomètre

l'eau recueillie, afin de la doser. Pour les premières minutes, il est facile d'extrapoler la courbe enregistrée : la mesure de la chaleur dégagée rapportée à la quantité d'eau recueillie, fournit une estimation de la chaleur moyenne de désorption en Kcal/mole à la température considérée.

b) Résultats

L'examen des thermogrammes obtenu par microcalorimétrie, montre que la thermocinétique de désorption de l'eau d'adsorption physique des gels de silice est sensiblement la même pour les quatre échantillons étudiés et préalablement traités dans les mêmes conditions.

Pour un gel donné, par contre, on observe les différences notables dans la cinétique et dans les valeurs des chaleurs de désorption selon la température de traitement :

- Déshydratation à $T < 150^{\circ} \text{C}$

Le processus de désorption pour chaque palier de température est relativement rapide (3 à 4 heures) (figure 8a).

Nous avons tracé sur la figure 9 la courbe représentant la chaleur initiale moyenne de désorption en fonction de la température de traitement. Cette courbe est valable pour les quatre gels à 1kcal/mole près. Nous constatons que cette chaleur de désorption varie de 15 kcal/mole à 20°C jusqu'à 22 kcal/mole à 150°C .

- Déshydratation à $T > 150^{\circ} \text{C}$

Le mécanisme de la désorption de l'eau est alors plus lent, de l'ordre de dizaines d'heures (figure 8b).

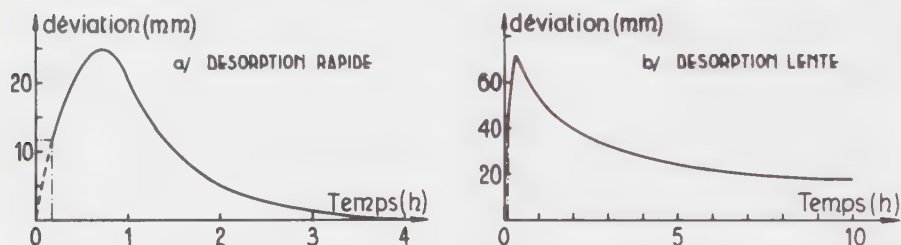


Fig. 8 - Thermogrammes de désorption.

Les énergies mises en jeu varient de 25 à 30 kcal/mole jusqu'à 180° C (figure 9).

c) interprétation

De ces résultats il ressort tout d'abord que jusqu'à 180° C, la déshydratation ne peut concerner que des molécules d'eau retenues sur le gel par une ou plusieurs liaisons "hydrogène" combinées à l'attraction physique du solide, ce dégagement d'eau est continu au fur et à mesure que la température s'élève de 20° C à 180° C : il n'existe aucun palier énergétique et les énergies de désorption varient progressivement de 15 kcal/mole à 28 kcal/mole (figure 9).

Cependant, on constate en calculant les énergies nettes de désorption en tenant compte de la chaleur de vaporisation de l'eau (10 kcal/mole) que les molécules retenues en moyenne par une ou deux liaisons H se désorbent entre 30 et 100° C environ ; à plus haute température, l'eau dégagée est fixée par plus de deux liaisons H (28). On peut admettre que ces considérations énergétiques permettent d'attribuer le nom d'eau d'adsorption physique des gels de silice à des molé-

cules d'eau retenues en moyenne par deux liaisons H au plus, réservant celui d'eau de constitution à des molécules fixées par trois ou quatre liaisons H aux hydroxyles Si-OH.

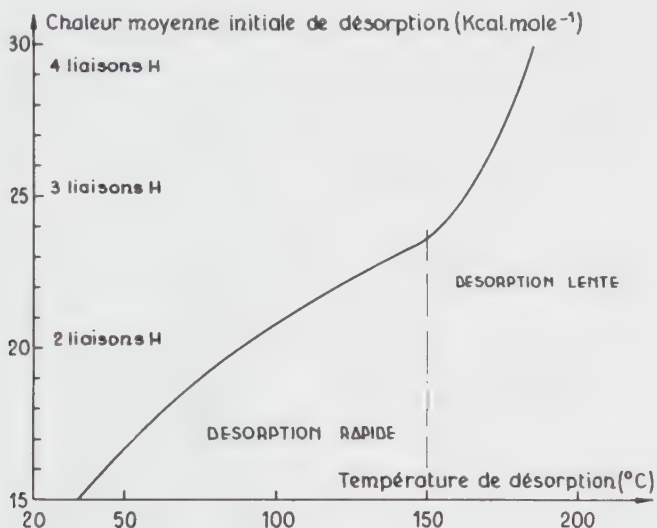


Fig. 9 - Chaleur initiale moyenne de désorption en fonction de la température de traitement.

Par ailleurs le changement de cinétique intervenant à 150° C implique l'intervention dans le mécanisme de déshydratation d'une catégorie particulière d'eau moléculaire, située peut être dans la masse du gel et dont nous nous proposons de préciser la nature dans la suite de notre travail.

2 - Etude thermocinétique de l'adsorption de l'eau sur les gels de silice à température ambiante

a) Mode opératoire

L'étude thermocinétique de l'adsorption d'une vapeur par un solide à 25° C est relativement facile à l'aide du microcalorimètre. Celui-ci enregistre simultanément, en fonction du temps, le débit de chaleur nette d'adsorption (chaleur initiale moins chaleur de vaporisation) et le débit de chaleur provenant de la vaporisation du liquide adsorbé, sur deux enregistreurs différents (25, 26).

Pour obtenir simultanément les deux enregistrements, thermique et gravimétrique, on place le gel et l'eau dans deux éléments calorimétriques séparés E_1 et E_2 (figure 10). Les quatre éléments du calorimètre sont montés en additionnel - différentiel (25) de telle sorte que les effets thermiques dans E_1 et E_2 s'additionnent sur un premier galvanomètre enregistreur, donnant ainsi la chaleur nette d'adsorption. L'élément E_2 est relié à un second galvanomètre - enregistreur qui inscrit les débits de chaleur de vaporisation dont on peut déduire facilement le poids de liquide adsorbé en fonction du temps connaissant la chaleur de vaporisation de l'eau à 25° C, soit 582,2 cal/g. L'ensemble ($E_1 - E_2$) jumelé en différentiel avec E_3 et E_4 conserve son indépendance vis-à-vis des variations de température extérieure.

La cellule C_1 contient l'adsorbant et la cellule C_2 l'adsorbat, en l'occurrence de l'eau bi-distillée préalablement dégazée à température ambiante (figure 10).

Le gel est tout d'abord pesé dans la cellule C_1 (échantillon de 250 mg en général) et dégazé dans un four maintenu à une température fixée à l'avance et comprise entre 30 et 1000° C, sous un vide de

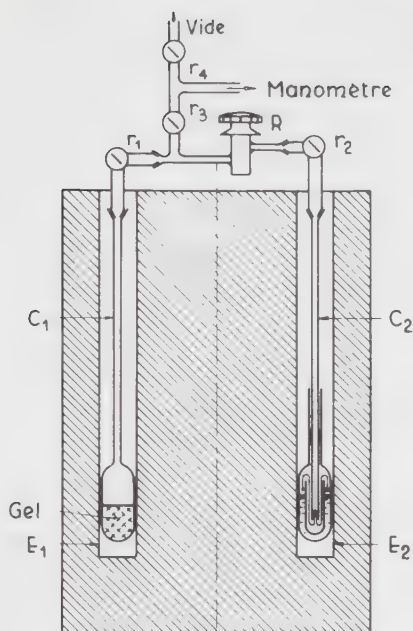


Fig. 10 - Schéma du montage.

de 10^{-4} mm de mercure pendant 8 heures. La cellule C_1 est ensuite introduite dans le calorimètre et raccordée au dispositif qui permet de faire le vide par r_3 et r_4 dans les canalisations comprises entre r_1 et r_2 , R étant largement ouvert. On ferme alors r_3 et R et on ouvre r_2 , ce qui provoque un déséquilibre des galvanomètres correspondant à la quantité de vapeur d'eau nécessaire pour occuper le volume $(R - r_2)$.

Le robinet r_1 étant ouvert, on attend le retour à l'équilibre du calorimètre. R est un robinet à fuite réglable par un pointeau très précis et tient un vide de 10^{-4} mm de mercure.

Pour débiter l'expérience, on ouvre très lentement R de façon à éviter une trop brusque et trop importante vaporisation de l'eau qui entraînerait un déséquilibre brutal du calorimètre. Les débits de chaleur enregistrés par les galvanomètres sont importants dans cette partie de l'expérience, mais au bout de deux ou trois heures, on peut à nouveau ouvrir le pointeau de R de façon à stabiliser le débit de chaleur nette d'adsorption et le débit d'eau adsorbée. Si les conditions de l'expérience, c'est-à-dire en fait comme nous le verrons plus loin

l'état de surface du gel permettent de trouver ainsi une vitesse de distillation isotherme compatible avec la vitesse d'adsorption de l'échantillon, on constate que les courbes enregistrées ont la forme représentée sur la figure 11.

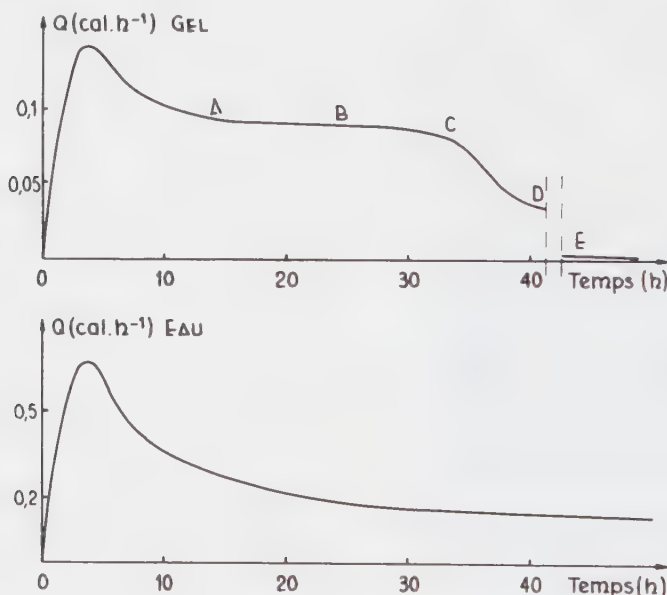


Fig. 11 - Exemple de courbes de thermocinétique (Gel E' à 25° C).

En particulier, le thermogramme donnant la chaleur nette d'adsorption présente au bout d'un temps parfois très long (une semaine) un palier (figure 11) présentant une discontinuité très marquée que l'on peut exploiter en tenant compte de la théorie exposée par E. CALVET (25, 26).

Celui-ci a, en effet, interprété comme suit ce phénomène : la cassure marque la fin de la formation d'un film monomoléculaire conti-

nu à la surface de l'adsorbant. Il résulte de cette hypothèse, une méthode très simple de mesure énergétique de la surface réelle d'un solide. La quantité d'adsorbat fixée à l'instant où survient la cassure correspond au poids p du film monomoléculaire rapporté à l'unité de poids du solide. Connaissant l'encombrement superficiel $e = 10,6 \text{ \AA}^2$ de la molécule d'eau adsorbée on en déduit la surface spécifique S de l'adsorbant :

$$S = \frac{pN_e}{M} = 3\,545 \times p \text{ m}^2/\text{g} \quad (1)$$

où N est le nombre d'Avogadro et M la masse molaire de l'eau,

On peut comparer les valeurs ainsi trouvées à celles données par la méthode BET afin de contrôler la validité de l'hypothèse de départ.

* Remarque : pour mesurer avec précision le débit de chaleur dû à la vaporisation de l'eau, il convient que la température du liquide soit uniforme à chaque instant, et que la vapeur qui distille soit à la température de ce liquide. C'est pourquoi il est nécessaire (figure 10) d'employer un échangeur eau/vapeur permettant d'homogénéiser la température du liquide et de l'ajuster à celle de la vapeur. Par ailleurs, pour assurer une bonne conduction de la chaleur dans l'élément E_1 , on place dans la cellule C_1 un radiateur à ailettes analogue au précédent mais renversé.

b) Résultats et discussion

Nous avons tout d'abord appliqué la méthode précédente à des

échantillons pré-traités à des températures ne dépassant pas 150° C.

Les courbes obtenues ont l'allure générale de celles de la figure 11. Les seules différences portent sur la longueur du palier : en particulier pour l'échantillon D, la discontinuité survient au bout de 100 à 120 heures de traitement. Sur ces courbes, on peut distinguer plusieurs étapes dans le processus d'adsorption : la portion de courbe OA correspond à la période d'équilibrage de l'ensemble (2 à 3 heures), le palier ABC à la formation de la première couche moléculaire, CD à celle des autres couches, et DE à la condensation capillaire avec une chaleur d'adsorption nette très voisine de zéro.

On note que l'on peut distinguer la fin de la formation du film monomoléculaire, mais que l'on ne peut pas déduire de la courbe si l'adsorption se poursuit par un phénomène de multicouches successives.

Il est intéressant de vérifier cette hypothèse de formation d'une première couche continue monomoléculaire, en comparant les surfaces B. E. T. de nos différents échantillons à celles trouvées en appliquant la formule (1) : $S = 3\,545\,p(m^2/g)$.

Nous avons résumé dans le tableau V les résultats obtenus pour les trois échantillons M', D, E', pré-traités aux trois températures suivantes : 25, 100 et 150° C.

Il semble que pour une température de pré-traitement ne dépassant 100° C, la concordance soit relativement satisfaisante (5 à 10 %) entre les valeurs B. E. T., et les valeurs données par la méthode CALVET.

Température du pré- traitement	surface spécifique	Gel M	Gel D	Aérogel E'
25° C	B. E. T.	320	735	265
	Calorimètre	305	665	245
100° C	B. E. T.	335	746	275
	Calorimètre	305	650	290
150° C	B. E. T.	340	750	286
	Calorimètre	290	660	240

Tableau V : Surface spécifiques (en m^2/g) des gels M', D et E' obtenues par la méthode B. E. T. ou Calorimétrique.

On constate cependant que le gel D, échantillon ultramicroporeux à grande surface, ne donne pas un aussi bon accord entre les deux valeurs de la surface : par ailleurs, il semble que pour une température de déshydratation préalable de l'ordre de 150° C, la différence entre ces deux valeurs de la surface devienne importante, de l'ordre de 20 % quel que soit le gel considéré. Ce résultat est confirmé si l'on se reporte aux thermogrammes obtenus dans ces deux cas, en effet, on constate que la cassure est très difficile à situer, et que le palier est de moins en moins net et horizontal au fur et à mesure que la température de prétraitement croît.

Cet échec de la méthode calorimétrique de mesure des surfaces

se confirme pour les échantillons déshydratés à des températures supérieures à 150° C. Dans ce cas, il n'est plus possible d'obtenir un palier exploitable. Quel que soit l'échantillon, la courbe de chaleur d'adsorption décroît constamment en fonction du temps, en partant de valeurs très élevées, et prend l'allure d'une exponentielle décroissante, la manoeuvre du robinet à pointeau R devient alors totalement inefficace pour obtenir un palier sur le thermogramme.

Il semble donc que l'hypothèse de CALVET de formation d'une monocouche ne soit pas applicable à tous les cas d'adsorption de l'eau par les gels de silice.

Les auteurs qui ont étudié cette question se partagent en deux écoles : les uns admettent le mécanisme d'adsorption par formation d'une monocouche continue monomoléculaire sur la surface du gel (29, 30, 31, 32), les autres interprètent leurs résultats (33, 34, 35) par une adsorption superficielle par sites hétérogènes, la condensation capillaire pouvant intervenir bien avant la saturation complète de la surface par des molécules d'eau (34). Mais ces derniers travaillent sur des gels prétraités à des températures égales ou supérieures à 200° C (12) si bien que l'ensemble de ces interprétations peut recouper nos propres résultats.

On peut en effet, penser que pour des températures de déshydratation primaire inférieures à 120 - 150° C, les gels de silice présentent une surface homogène vis-à-vis de l'adsorption de l'eau. Les concordances observées entre les méthodes, B. E. T. et CALVET de mesure des surfaces prouvent que le palier régulier de la courbe enregistrée des débits de chaleur d'adsorption en fonction du temps, indique

la formation du film monomoléculaire d'eau. Sa vitesse d'expansion est supérieure ou au moins égale à celle d'arrivée des molécules d'eau réglée par la fuite du robinet R (figure 10). Ces molécules d'eau adsorbées avec une énergie nette moyenne comprise entre 2 et 5 kcal/mole, sont mobiles sur la surface du gel et les chocs de nouvelles molécules sur celles qui sont déjà adsorbées entraînent un déplacement de ces dernières sur le solide assurant ainsi l'expansion de la couche monomoléculaire à une vitesse sensiblement constante jusqu'à la fin de la formation du film pour laquelle on observe une cassure dans la courbe enregistrée. Les molécules d'eau deviennent alors jointives, la cosurface occupée devient égale à la surface recouverte et une deuxième couche peut se former. Mais celle-ci met en jeu une énergie d'adsorption nettement inférieure à la première, et son expansion sur la surface se fait avec une vitesse beaucoup plus faible, ce qui explique que l'on ne trouve plus de discontinuité correspondant aux couches autres que la première.

Cette température limite d'existence de ce phénomène correspond, comme nous l'avons vu, à la présence sur le gel d'eau physiquement adsorbée par liaison hydrogène sur les groupes silanols superficiels du gel ce qui donne à penser que ce sont eux qui fournissent le support hydroxylique homogène sur lequel le film de molécules peut se former.

Au contraire, lorsque les températures de déshydratation du gel sont supérieures à 150° C, il doit exister dans ce tapis hydroxylique des "trous" dus, soit au départ des dernières molécules d'eau fortement fixées, soit à la condensation de deux silanols voisins. Les molécules d'eau qui, à température ordinaire rencontrent de tels sites

libérés par la déshydratation et extrêmement réactifs, perdent la mobilité nécessaire à l'expansion d'un film monomoléculaire et il est de plus en plus difficile au fur et à mesure que la température de déshydratation préalable du gel s'élève, d'obtenir par la manoeuvre du robinet R, un palier horizontal dans la courbe enregistrée. L'adsorption perd progressivement son caractère homogène pour devenir pour des températures de prétraitement supérieures à 200° C, une adsorption par sites, gouvernée, pour les premières heures tout au moins, non par la vitesse d'expansion d'un film monomoléculaire sur un support homogène, mais par la nature de la surface du gel.

CONCLUSION

En définitive, il apparaît que "l'eau physiquement adsorbée" sur les gels de silice est essentiellement retenue par des liaisons H et que ses propriétés sont pratiquement indépendantes de l'échantillon étudié. L'étude calorimétrique permet de définir son domaine d'existence par rapport à l'eau de constitution : sont physiquement adsorbées toutes les molécules dont la chaleur nette de désorption est inférieure à 10 - 12 kcal/mole soit deux liaisons H, ce qui correspond à une température de déshydratation inférieure à 120° C environ.

Pour des chaleurs nettes de désorption supérieures à 12kcal/mole, on ne peut plus parler de molécules physiquement adsorbées (36), on entre alors dans le domaine d'existence de "l'eau de constitution". Jusqu'à 180 - 200° C la déshydratation élimine des molécules d'eau qui doivent être essentiellement adsorbée sous forme molécu-

laire mais qui sont retenues sur le solide par trois ou quatre liaisons "hydrogène" renforcées. D'ailleurs l'apparition de tels sites à partir de 150° C est démontrée par le changement de comportement de la surface des gels vis-à-vis de la réhydratation, observé dans notre étude thermocinétique de l'adsorption de la vapeur d'eau à température ambiante. En effet, selon les températures T de déshydratation, ces **solides présentent** à l'adsorbat, une surface homogène pour T inférieure à 120 - 150° C environ, et une surface hétérogène pour T supérieure à 150° C environ, la mobilité de la molécule H₂O étant assurée jusqu'à une énergie nette de liaison de 10 à 12 kcal/mole.

Par ailleurs, cette étude de "l'eau d'adsorption physique" montre que, pour les températures de déshydratation de 150° C et plus, il apparaît un phénomène cinétique nouveau de désorption lente que nous nous proposons d'étudier en même temps que "l'eau de constitution".

Malheureusement le microcalorimètre dont nous disposons ne permet pas de dépasser la température d'expérimentation de 200° C. Nous ne pouvons donc pas appliquer exactement les méthodes précédentes à l'étude de "l'eau de constitution". Pour poursuivre ce travail à plus hautes températures, nous avons fait appel à des méthodes complémentaires : chimiques, thermogravimétriques et cinétiques.

CHAPITRE III

ETUDE DE L'EAU DE CONSTITUTION DES GELS DE SILICE

I - INTRODUCTION

Le but de cette étude est de préciser le comportement cinétique de l'eau de constitution au cours du traitement thermique de nos échantillons.

Nous appelons "eau de constitution" toute eau qui ne peut être désorbée à 120° C sous vide. A la suite des travaux de spectrométrie infra-rouge portant sur la déshydratation thermique des gels de silice (7), on peut considérer que quatre types au moins de radicaux hydroxyles interviennent au cours de ce processus. Une première catégorie est constituée par de l'eau moléculaire évacuée jusqu'à 250 - 300° C. Des hydroxyles d'une deuxième sorte sont responsables, semble-t-il, du phénomène de déshydratation entre 300 et 600° C. Un troisième type comprend des groupements silanols "libres" : leur condensation deux à deux pour donner une molécule d'eau ne commence qu'à 650° C et se poursuit jusqu'à 1150° C. Enfin des hydroxyles d'une quatrième classe échappent à l'action des réactifs et sont qualifiés "d'internes". En effet, les auteurs se sont rendu compte récemment (8, 9) que le processus de déshydratation n'intéressait pas uniquement la surface des gels, mais semblait correspondre également à l'élimination des

radicaux OH situés à l'intérieur des particules élémentaires du gel. Actuellement, on ne connaît ni les propriétés de ces groupements, ni le mécanisme de leur élimination sous l'action de la chaleur. Cette nouvelle donnée implique que le problème de la déshydratation thermique des gels est encore loin d'être résolu.

L'objet de notre travail était précisément d'étudier le mécanisme de leur déshydratation au cours du temps, et d'expliquer le phénomène de déshydratation lente. En effet, une disparité très grande existe entre les différents travaux en ce qui concerne les modes opératoires des traitements déshydratants ; cependant peu d'auteurs (37) ont étudié cet aspect du problème de l'élimination de l'eau des gels de silice.

Pour ce faire, il était tout d'abord utile de connaître le nombre total des hydroxyles présents sur un gramme de gel à chaque température de déshydratation. Nous avons ensuite procédé à l'étude cinétique de ce processus d'élimination de l'eau. Enfin la deutération a été utilisée dans des conditions bien définies pour distinguer les hydroxyles superficiels des groupements internes, inaccessibles à ce réactif.

II - ETUDE DE LA DESHYDRATATION SOUS VIDE

1°) Evolution de la teneur en eau totale des échantillons en fonction de la température du traitement thermique.

a) Mode opératoire

On peut procéder à l'évaluation du nombre total des groupements

hydroxyles du gel en déshydratant les échantillons progressivement selon deux méthodes :

- A) - En mesurant les quantités d'eau que libère un même échantillon au cours d'un seul traitement thermique par paliers successifs, chaque température étant maintenue constante pendant 8 heures.
- B) - En chauffant différents échantillons d'abord à 100° C jusqu'à poids constant, puis directement à la température désirée T pendant 8 heures.

Il s'agit de comparer les deux méthodes pour déterminer l'influence du mode opératoire sur la déshydratation.

Si l'eau n'est pas préalablement adsorbée sous forme moléculaire, on peut considérer que chaque molécule d'eau obtenue par déshydratation correspond à la condensation de deux radicaux hydroxyles fixés sur le gel (38, 39) ainsi, une molécule d'eau fixée sur le solide compte pour deux hydroxyles.

Il est donc toujours possible de calculer le nombre total X (OH, T) d'hydroxyles présents dans un gramme de gel à la température T : pour le processus par paliers (A), en évaluant la quantité d'eau qui est désorbée lorsqu'on chauffe l'échantillon depuis la température T jusqu'à 1150° C environ ; pour le processus direct (B) il suffit, connaissant le nombre total d'hydroxyles présents sur le gel à 100° C (par calcination entre 100 et 1150° C) de soustraire de cette donnée le nombre d'hydroxyles éliminés entre 100 et T° C pour obtenir X (OH, T).

Les températures choisies varient de 100 en 100° C depuis 100 jusqu'à 1100° C ; l'eau dégagée est dosée par une mesure de pression.

L'appareil utilisé est représenté schématiquement sur la figure 12. Le gel, pesé dans l'ampoule en silice A, est tout d'abord dégazé dans le four F pendant 5 heures à 100° C sous un vide de 10^{-4} mm de mercure (on a vu dans le chapitre II que ce temps de 5 heures était largement suffisant pour atteindre l'équilibre à 100° C pour un gel vierge). L'appareil est isolé du vide, et le tube en U est maintenu dans un vase DEWAR rempli d'air liquide.

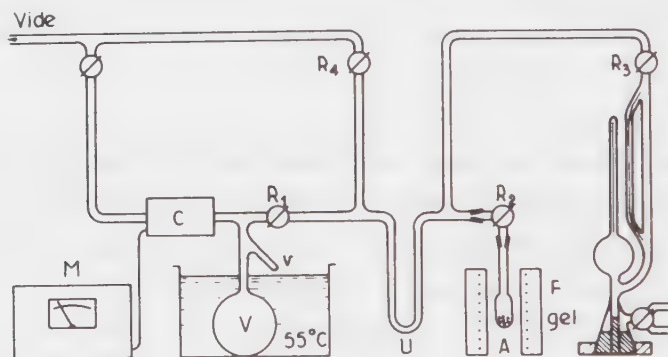


Fig. 12 - Schéma de l'appareil de déshydratation

Dans la série de manipulation du type A on porte alors l'échantillon à la température constante de 200° C pendant 8 heures en condensant la totalité de l'eau dégagée dans U. Celle-ci étant mesurée et évacuée, ce même échantillon est ensuite chauffé à 300° C, et ainsi de suite jusqu'à 1100° C.

Par contre dans la série B, lorsque le gel a été chauffé 8 heures à 200° C, et que la quantité d'eau a été mesurée, on reprend

un nouvel échantillon que l'on porte 5 heures à 100° C sous vide, puis 8 heures à 300° C en condensant l'eau dégagée entre 100 et 300° C dans U. Cette opération est répétée de 100 en 100° C jusqu'à 1100° C.

Le dosage de l'eau de déshydratation, condensée en U pour chaque température, s'effectue par une mesure de pression dans le volume V (1 litre environ) thermostaté à 55° C : on ferme le robinet R_2 de l'ampoule A, on laisse le tube en U se réchauffer à température ambiante, et on piège l'eau dans V en condensant la vapeur à -196° C dans l'appendice v. On ferme ensuite R_1 , on vaporise dans V l'eau contenue dans v à la température ambiante, et on détermine la pression à l'aide d'un manomètre à membrane ATLAS, MCT, qui permet de mesurer les pressions depuis $2 \cdot 10^{-2}$ jusqu'à 20 mm de mercure avec une précision voisine de $2 \cdot 10^{-2}$ mm de mercure pour les faibles pressions.

Le dispositif a été étalonné en injectant dans V des quantités d'eau connues soit par pesée soit par une seringue HAMILTON au 1/10 mg. Le manomètre à membrane ainsi équipé permet de mesurer des quantités d'eau de l'ordre de 0,2 mg avec une précision de l'ordre de $5 \cdot 10^{-2}$ mg.

b) Résultats

Les résultats obtenus nous ont permis de tracer les courbes A et B correspondant aux deux modes opératoires précédemment décrits sur la figure 13. On constate qu'elles ne présentent ni palier, ni cassure : l'élimination de l'eau retenue sur les gels se fait de façon continue de 100 à 1100° C. De plus, pour une même température du traitement thermique (comprise entre 200° C et 800° C), le chauff-

fage par paliers successifs élimine une plus grande quantité d'eau que le chauffage direct ; cette constatation recoupe des conclusions similaires obtenues par J. BANDIERA (40) pour le catalyseur KETJEN.

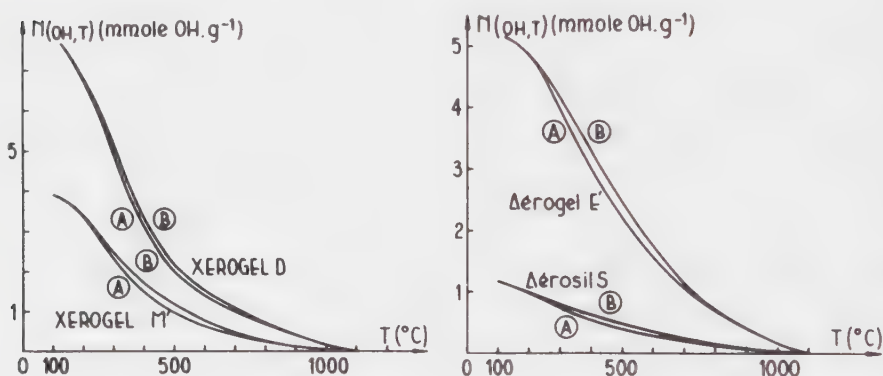


Fig. 13 - Comparaison des courbes obtenues par thermogravimétrie par paliers successifs de température (A) ou directement (B).

Dans les tableaux VI, nous avons consigné, pour les 4 gels, les quantités d'eau (en % de l'eau totale) et le nombre d'hydroxyles présents sur le gel à chaque température après le traitement A ou B.

Nous avons calculé $N(OH, T)$ à partir des quantités d'eau désorbées à l'aide de la formule

$$N(OH, T) = \frac{X(H_2O, 100) - X(H_2O, T)}{18} \times 2$$

où $X(H_2O, 100)$ est la quantité totale d'eau présente à 100°C sur 1g de gel, et $X(H_2O, T)$ celle que l'on obtient en chauffant le gel à

T° C	Gel D				Gel M'			
	% H ₂ O		N(OH, T) 10 ⁻³ mole/g		% H ₂ O		N(OH, T) 10 ⁻³ mole/g	
	A	B	A	B	A	B	A	B
100	7,17	7,15	7,95	7,95	3,50	3,50	3,90	3,90
200	6,20	6,20	6,80	6,80	3,00	3,00	3,40	3,40
300	4,40	4,60	4,85	5,15	2,05	2,20	2,30	2,40
400	2,80	2,90	3,20	3,30	1,35	1,65	1,50	1,80
500	1,80	1,90	2,00	2,20	0,90	1,10	1,00	1,20
600	1,25	1,35	1,40	1,50	0,72	0,81	0,60	0,80
700	0,90	1,00	1,00	1,10	0,36	0,45	0,40	0,50
800	0,70	0,72	0,80	0,80	0,22	0,31	0,25	0,30
900	0,36	0,36	0,40	0,40	0,09	0,09	0,10	0,10
1000	0,18	0,18	0,20	0,20	0,03	0,03	0,04	0,04

Tableau VI : Teneur en eau totale des échantillons D et M'

A - Chauffés par paliers successifs de 8 heures de
100 à 1 000° C.

B - Chauffés à 100° C, puis à la température désirée
T° C pendant 8 heures.

T° C	Aérogel E'				Aérosil S			
	% H ₂ O		N(OH, T) 10 ⁻³ mole/g		% H ₂ O		N(OH, T) 10 ⁻³ mole/g	
	A	B	A	B	A	B	A	B
100	4,70	4,70	5,20	5,20	1,05	1,05	1,17	1,18
200	4,40	4,40	4,85	4,85	0,87	0,87	0,97	0,97
300	3,50	3,70	3,95	4,15	0,69	0,72	0,77	0,80
400	2,70	3,00	3,00	3,30	0,54	0,57	0,60	0,63
500	2,00	2,25	2,20	2,50	0,40	0,45	0,45	0,50
600	1,45	1,60	1,60	1,80	0,30	0,32	0,31	0,36
700	1,00	1,05	1,10	1,15	0,21	0,22	0,23	0,25
800	0,65	0,65	0,70	0,70	0,14	0,14	0,16	0,16
900	0,40	0,40	0,45	0,45	0,10	0,10	0,11	0,11
1000	0,22	0,22	0,25	0,25	0,05	0,05	0,06	0,06

Tableau VI : Teneur en eau totale des échantillons E' et S :

A - Chauffés par paliers successifs de 8 heures de
100 à 1000° C

B - Chauffés à 100° C, puis à la température désirée
T° C pendant 8 heures.

T° C selon le processus A ou B.

On constate que la teneur en eau totale varie considérablement d'un échantillon à l'autre, et que l'eau de constitution ne s'élimine pas de la même façon pour tous les gels.

C'est ainsi que la quantité de OH à 200° C vaut respectivement 6,80, 3,40 et 4,85 pour les gels D, M' et E', et seulement 0,97 pour l'aérosil S. De même les gels M' et D ont perdu à 750° C environ 90 % de leur eau de constitution totale alors qu'il faut chauffer à 850° C pour obtenir le même résultat avec les gels S et E'.

Pour faciliter les comparaisons entre les processus de déshydratation A et B, nous avons calculé le rapport

$$R = \frac{N_B (\text{OH}, T) - N_A (\text{OH}, T)}{N_B (\text{OH}, T)}$$

pour les températures variant de 300 à 800° C (tableau VII) :

T° C	300	400	500	600	700	800
Gel D	6	3	10	7	10	0
Gel M'	4	17	17	25	17	0
Gel E'	5	10	12	11	0	0
Gel S	4	5	10	14	8	0

Tableau VII: valeur de R %

On constate que l'écart relatif entre les deux courbes A et B est surtout important entre 400 et 700° C. Le seul facteur essentiel qui différencie les processus A et B est la durée du traitement thermique : ainsi à 600° C dans le processus A, l'échantillon a subi un chauffage par palier à 200, 300, 400, 500 et 600° C pendant 40 heures, dans le processus B, le solide a été en tout et pour tout chauffé 8 heures à 600° C.

Nous pensons qu'il faut donc attribuer l'écart R à un phénomène cinétique de déshydratation lente, celui-ci se manifestant pour toute température de traitement comprise entre 100 et 700° C environ.

* Remarque : Nous avons vérifié cette conclusion en augmentant la durée du chauffage à T° C pour le processus B, passant de 8 heures à 30 heures par exemple. Dans ces conditions, nous constatons que les nouveaux rapports R, écarts relatifs entre la même courbe A (8 heures par palier) et la nouvelle courbe B (30 heures) sont considérablement réduits : confirmant ainsi que le facteur temps est un paramètre important du phénomène de déshydratation thermique des gels.

c) Conclusion

L'étude précédente nous a permis de calculer le nombre total de radicaux OH faisant partie de la structure des gels de silice considérés. Ces résultats nous serviront de données de base pour la suite de nos travaux.

Elle nous a également permis de conclure que la déshydratation (jusqu'à 700° C) n'est pas achevée après un traitement thermique

de 8 heures sous un vide de 10^{-3} à 10^{-4} mm de mercure. Il est donc capital, lorsque l'on parle d'un gel, de toujours préciser la température, la pression à laquelle il a été dégazé, le temps de dégazage, et le mode opératoire choisi. Pour être certain de définir l'état d'un gel avec précision et pouvoir obtenir des données reproductibles sur un échantillon, il faut connaître l'ensemble de ces paramètres pour chaque manipulation.

Pour préciser l'influence du temps sur le processus de l'élimination thermique de l'eau, nous avons entrepris l'étude cinétique de ce phénomène.

2°) Etude cinétique de la déshydratation sous vide.

Si la déshydratation sous vide a donné lieu à de nombreux travaux (7, 12, 41, 42, 39), la cinétique a été peu étudiée. Seuls de BOERS (37), DARLOW et ROSS (43) HENRY et ROSS (44) mentionnent des valeurs de vitesses de désorption soit sous une pression de plusieurs millimètres d'eau, soit à la pression atmosphérique.

Il nous a paru intéressant de reprendre cette étude afin de préciser les paramètres cinétiques du processus de déshydratation sous vide, de façon à en déduire des renseignements sur le comportement de l'eau de constitution des gels de silice.

a) Mode opératoire

La déshydratation est effectuée sous vide dans une thermobalance UGINE - EYRAUD. On peut ainsi suivre la perte de poids en

continu d'un échantillon ; les essais sont conduits à températures constantes entre 30 et 1000° C.

Le dispositif expérimental, représenté sur la figure 14, comporte :

- 1) La thermobalance T.
- 2) Une pompe à palettes A et une pompe à diffusion de mercure B assurant un vide de 10^{-4} mm de mercure dans l'enceinte D.
- 3) Un condenseur C, permettant de retenir l'eau dégagée par le gel.
- 4) Une jauge J permettant de mesurer la pression dans l'appareil.

Le poids p de l'échantillon, toujours voisin du gramme, est contrôlé au cours du temps avec une précision de l'ordre de 1/20ème de mg. Les courbes de perte de poids sont enregistrées sur un GRAPHISPOT SEFRAM.

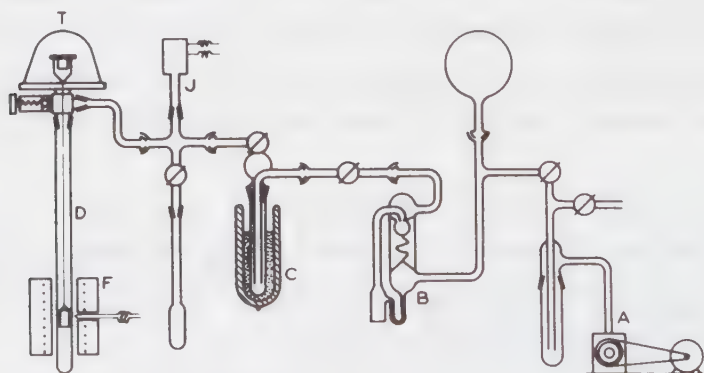


Fig. 14 - Schéma du dispositif expérimental de thermogravimétrie

Le mode de chauffage étant important, tous les échantillons ont

été dégazés dans les mêmes conditions. Après avoir été maintenus sous vide 5 heures à 100° C, ils sont portés aussi rapidement que possible de 100° C à la température choisie.

D'autres essais ont été effectués dans l'appareil de la figure 12 en contrôlant la pression de l'eau en discontinu grâce au manomètre à membrane M.

b) Résultats et discussions

1 - Courbes cinétiques

Les courbes tracées sur les figures 15 représentant la cinétique de désorption sous vide des échantillons M', D et E', dans les conditions opératoires précédemment décrites et pour des températures échelonnées de 150 à 1000° C. Les pertes en eau sont exprimées en mg d'eau par gramme de gel.

On constate que la forme des courbes dépend de la température du traitement, mais qu'elles sont semblables pour tous les gels. Les vitesses de déshydratation sont maximales au début de l'expérience et tendent rapidement vers zéro pour les températures supérieures à 700° C. Par contre elles conservent très longtemps une valeur non négligeable, en particulier à 150, 200, 300 et 400° C. Il apparaît que, pour ces températures, il existe un phénomène de déshydratation lente mettant en jeu un processus de diffusion de l'eau éliminée qui n'a pas, à notre connaissance, été étudié à ce jour. Pour mémoire nous rappelons qu'à 100° C la perte de poids s'annule après 4 à 5 heures de traitement selon les échantillons.

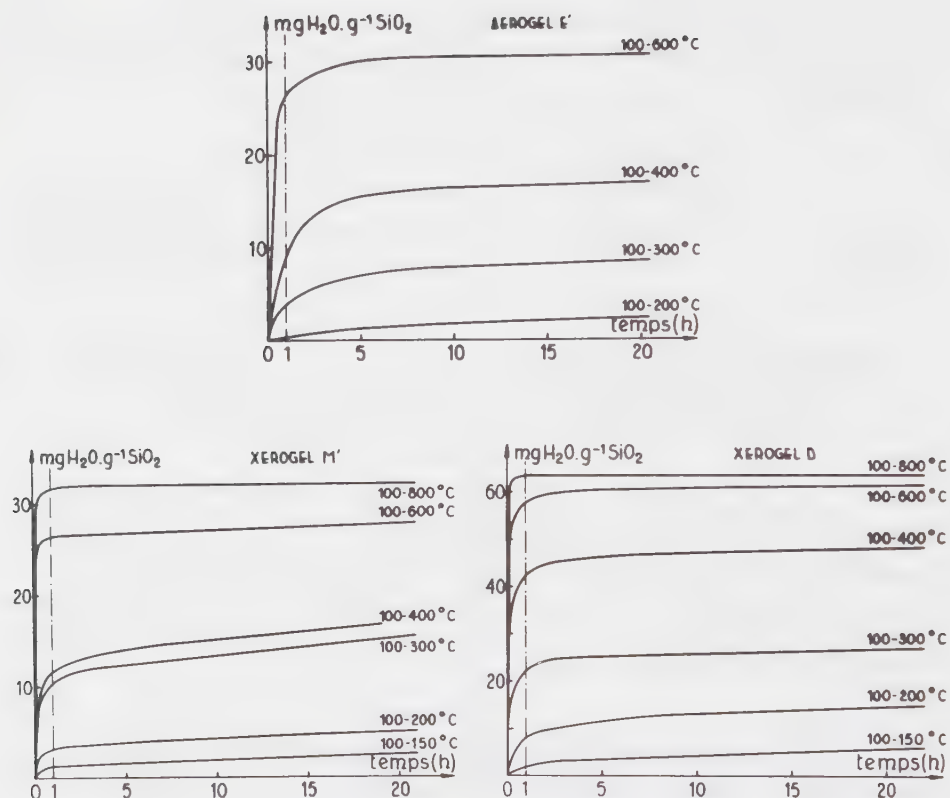


Fig. 15 - Courbes de cinétiques de désorption en fonction de la température de traitement.

Pour caractériser cette désorption au cours du temps nous avons procédé à des expériences de longue durée (200 à 250 heures), les valeurs obtenues sont reportées en fonction du temps dans le tableau VIII.

A la lecture du tableau VIII, on constate que le phénomène de

diffusion de l'eau de constitution des gels chauffés entre 150 et 600° C n'est pas négligeable. Ainsi à 200° C, entre 10 heures et 100 heures de déshydratation, les échantillons D, M' et E' perdent encore respectivement : 5,60, 1,80 et 1,50 mg d'eau/g de gel ; à 400° C dans les mêmes conditions les chiffres atteignent : 3,50, 1,80 et 2,10 mg H₂O/g gel. Cette migration au cours du temps de 10 à 100 heures représente en pourcentage de l'eau présente après 10 heures à 200 et 400° C respectivement :

9 % et 12 % pour D

6 % et 11 % pour M'

4 % et 8 % pour E'

Cette durée de 100 heures peut paraître longue et sans rapport avec la réalité expérimentale, pourtant il existe de nombreux travaux où des gels sont dégazés de 8 à 12 heures à 200° C par exemple pour atteindre un pseudo-équilibre et sont ensuite maintenus à 200° C pendant des dizaines d'heures au contact d'un réactif quelconque.

Le plus souvent d'ailleurs l'action de ce réactif conduit lui-même à une formation d'eau qui est évaluée sans tenir compte de la déshydratation lente qui s'est poursuivie durant tout le temps de contact, produisant ainsi des quantités d'eau non négligeables qui risquent de fausser les résultats obtenus.

Ces résultats cinétiques montrent que la température de 150° C choisie par de nombreux auteurs comme température de référence ne permet pas de définir un état stable pour les gels et ne conduit au cours du temps qu'à un pseudo-équilibre. Il semble par contre qu'à 100° C après 3, 4 ou 5 heures de traitement les échantillons soient

T° C		Temps de déshydratation						
		5 h	10 h	20 h	50 h	100 h	200 h	234 h
Gel D	200° C	11,00	13,00	14,80	17,50	18,60	19,60	19,90
	400° C	45,50	47,50	48,20	49,80	51,00	52,00	-
	600° C	59,40	61,00	61,40	61,80	62,00	62,20	-
Gel M'	150° C	1,60	1,90	2,10	2,35	2,70	2,90	-
	200° C	3,75	4,40	5,00	5,75	6,20	6,80	7,00
	400° C	14,00	15,40	16,30	17,80	19,10	-	-
Gel E'	200° C	1,20	1,70	2,30	2,80	3,20	3,50	-
	300° C	7,00	7,80	8,50	9,70	10,00	10,10	-
	400° C	15,50	16,40	17,00	17,90	18,50	19,00	-
	600° C	30,00	30,50	30,60	30,65	30,70	-	-

Tableau VIII - Perte de poids totale en mg H₂O par gramme de gel en fonction du temps de déshydratation : expériences de longue durée.

dans un état mieux déterminé à la précision près de nos mesures.

2 - Evolution des énergies globales d'activation de la désy- tration avec la température.

Il est intéressant d'effectuer une étude systématique des vitesses de désorption à différentes températures afin d'essayer de préciser les mécanismes de l'élimination de l'eau de constitution des gels de silice.

Grâce aux courbes de la figure 15 on peut calculer les vitesses $\frac{dq}{dt}$ et tracer leurs variations au cours du temps (figure 16) en assim-

ilant $\frac{dq}{dt}$ à $\frac{\Delta q}{\Delta t}$ pour Δt petit. Pour le gel E', les valeurs de $\frac{dq}{dt}$ vs t

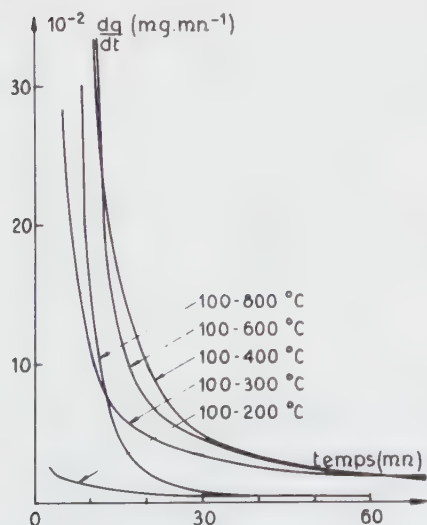


Fig. 16 - $\frac{dq}{dt}$ vs t (Gel E')

sont reportées sur la figure 16 en mg d'eau par minute, q est la quantité désorbée et t le temps. Les vitesses initiales V_0 de désorption (en mg/mn) sont mesurées par les pentes à l'origine des isothermes de la figure 15.

Sur la figure 16, on constate que ces vitesses $\frac{dq}{dt}$ semblent décroître exponentiellement dans un certain domaine puis tendre asymptotiquement vers zéro, au fur et à mesure que la durée de traitement sous vide augmente. La vitesse initiale du processus de l'élimination de l'eau du gel croît fortement

avec l'élévation de la température.

Des courbes de vitesses on déduit le coefficient de température, ou énergie apparente d'activation, E_d , grâce aux courbes de la figure 17, sur laquelle on a tracé $\log(100V_o)$ en fonction de $\frac{10^4}{T}$ (V_o est la vitesse initiale). Les points expérimentaux obtenus pour les trois échantillons se placent respectivement sur 3 segments de droites de pentes variables lorsque la température de traitement croît de 150 à 1000° C.

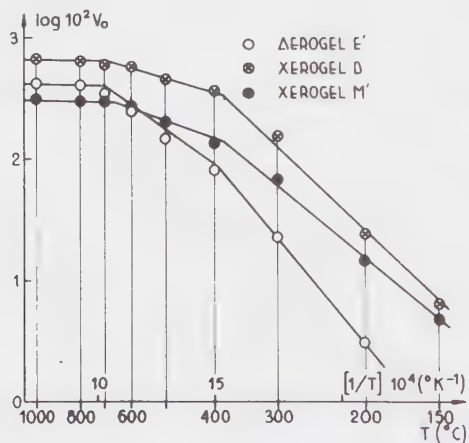


Fig. 17 - Diagramme d'Arrhénius.

On est frappé par une diminution de moitié de l'énergie d'activation apparente entre les deux segments de droites obtenus entre 150 et 700° C. A plus hautes températures le coefficient E_d est pratiquement nul.

Selon WHEELER (46, 47), on peut en conclure que le régime

cinétique de la désorption, à l'instant initial, peut être distingué selon trois domaines de température dans les conditions opératoires utilisées :

- Températures de traitement comprises entre 150 et 400° C

La vitesse de la réaction chimique de condensation de deux hydroxyles limite la vitesse initiale globale de la désorption. Dans ce cas la température n'est pas assez élevée pour accroître suffisamment la vitesse de la réaction chimique : l'eau superficielle se condense à cette vitesse et l'eau interne ne diffuse pas à l'instant initial.

- Températures de traitement comprises entre 400 et 700° C

Le régime de la déshydratation est diffusionnel, la vitesse de diffusion de l'eau formée impose son allure à la cinétique de désorption. Dans ce cas l'eau superficielle et l'eau interne sont très vite condensées du fait de la température élevée mais l'eau interne doit diffuser vers l'extérieur du grain et l'eau superficielle s'extraire des pores. On peut essayer de distinguer l'influence de ces deux diffusions : dans les pores et dans les grains. En effet, on peut comparer les comportements des gels D et E', car ils ont sensiblement la même teneur en eau totale (tableau VI) pour les températures considérées et des caractéristiques texturales très différentes :

Gel D : diamètre des grains : 40 Å, diamètre moyen des pores 21 Å
Gel E' : diamètre des grains : 110 Å, diamètre moyen des pores 450 Å

Or si nous comparons les vitesses initiales de désorption (tableau IX) on constate que celles-ci sont bien inférieures dans le cas du Gel E'. Il semble donc que la vitesse de migration dans le grain commande la cinétique de la désorption dès l'instant initial.

- Températures de traitement supérieures à 700 ° C

L'élimination des différentes catégories de groupement est quasi instantanée et seule la diffusion autour des grains limite le processus de la désorption.

T ° C	Gel M'	Gel D	Aérogel E'
200° C	0,193	0,28	0,035
300° C	0,65	1,6	0,28
400° C	1,29	3	0,93
500° C	1,98	3,3	1,65
600° C	2,5	5,2	2,48
700° C	2,8	5,65	3,10
800° C	3	6,1	4,66
900° C	3,08	6,15	4,75
1000° C	3,15	6,25	4,80

Tableau IX - Vitesses initiales V_0 (mg/mm) en fonction de la température de traitement.

c) Etude des transformées d'ELOVICH

Pour étudier ce mécanisme de la désorption de l'eau de constitution des gels de silice, on peut utiliser la loi d'ELOVICH. En effet la vitesse de désorption décroît exponentiellement lorsque la quantité désorbée croît. La loi cinétique de désorption imposerait une variation proportionnelle de la vitesse de déshydratation avec la fraction

de surface restant à déshydrater ou avec la quantité présente. Cette proportionnalité n'est pas vérifiée, ce qui prouve que les sites à désorber ne sont pas équivalents et que le mécanisme de la déshydratation n'est pas homogène pour l'ensemble de l'eau de constitution.

Par contre nous nous sommes rendus compte, que les isothermes $\frac{dq}{dt}$ vs q peuvent se mettre sous une forme mathématique simple :

$$\frac{dq}{dt} = V_0 \cdot e^{-\alpha q} \quad (1)$$

où α est une constante de la courbe, caractéristique du mécanisme de désorption.

V_0 la vitesse initiale

t le temps

q quantité d'eau désorbée à l'instant t

$\frac{dq}{dt}$ la vitesse de désorption à l'instant t

Il est évident que cette loi n'est valable que dans un certain domaine, puisqu'elle n'indique pas de limite aux quantités désorbées. Elle n'est que l'expression algébrique empirique de lois cinétiques réelles plus complexes. Son interprétation se limite aux premières heures de désorption.

Pour démontrer que la désorption suit une loi d'ELOVICH, on transforme l'équation (1) soit en l'intégrant (51) soit en passant aux logarithmes (52) ; les graphes des transformées doivent représenter des droites.

TAYLOR et THON (51) proposent une forme logarithmique intégrale de l'équation (1) que l'on écrit :

$$e^{\alpha q} dq = V_0 dt$$

En intégrant :

$$\frac{e^{\alpha q}}{\alpha} = V_0 t + \frac{1}{\alpha} \quad \text{Posons } \frac{1}{\alpha V_0} = t_0$$

En passant aux logarithmes :

$$q = \frac{2,3}{\alpha} \log(t + t_0) - \frac{2,3}{\alpha} \log t_0$$

D'après Mc LINTOCK (52), t_0 n'a pas de sens physique aussi porte-t-il $\log\left(\frac{dq}{dt}\right)$ en fonction de q , si l'on obtient une droite, (1) est

vérifiée car

$$2,3 \log\left(\frac{dq}{dt}\right) = 2,3 \log V_0 - \alpha q$$

et
$$q = \frac{2,3}{\alpha} \log V_0 - \frac{2,3}{\alpha} \log \left(\frac{dq}{dt}\right) \quad (2)$$

Nous avons choisicette dernière représentation et nous constatons que les graphes des équations (2) (figure 18a et 18b) sont constitués de droites pour toutes les températures de traitement ; c'est pourquoi nous pouvons dire que la désorption obéit à la loi d'ELOVICH.

Sur les figures 18a et 18b nous avons représenté q vs $\log(1000 \frac{dq}{dt})$,

pour les gels M' et D, les températures variant de 100 en 100° C de 200 à 800° C.

On constate que pour les températures comprises entre 150 et 600° C, ces transformées sont constituées de deux portions de droite de pentes sensiblement différentes. Par contre au dessus de 600° C

les points s'alignent sur une seule droite. Il est intéressant de noter que la cassure, lorsqu'elle se produit, est obtenue quelque soit le gel

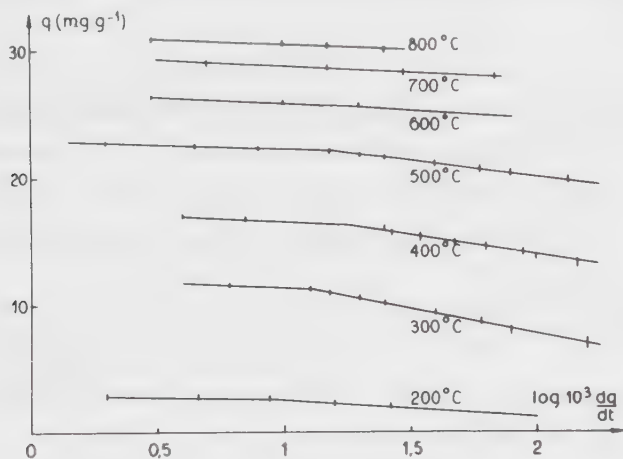


Fig. 18a - Transformées d'ELOVICH : Gel M'

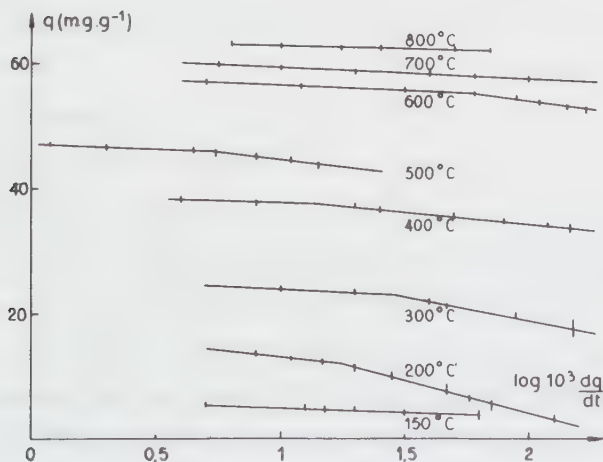


Fig. 18b - Transformées d'ELOVICH : Gel D

pour une quantité q désorbée en 50 minutes environ. A 500° C, par

exemple, l'intersection des deux segments rectilignes correspond à une durée de déshydratation de 50 minutes pour le Gel M' et 45 minutes pour le gel D

Ce phénomène de décomposition de la transformée d'ELOVICH en deux portions de droites a déjà été signalé (51, 53). On peut l'interpréter par un changement dans le mode de désorption, du à une variation de la forme de l'eau éliminée. La constante $\alpha = - \frac{2,3}{p}$, p étant la pente des droites d'ELOVICH, varie brusquement à l'instant de la cassure. Or α est une caractéristique de la nature des sites de désorption, cette discontinuité de α indique donc le passage d'une première série de sites à une autre.

Pour interpréter ces résultats on peut, en effet, admettre l'intervention de plusieurs catégories de groupements selon la température de traitement :

- Jusqu'à 150° C, α ne subit pas de discontinuité, la déshydratation intéresserait donc qu'une seule catégorie de sites, l'eau moléculaire physiquement adsorbée au solide par liaisons hydrogène, on retrouve l'homogénéité de la surface que nous avons déjà démontrée par les expériences de thermocinétique du chapitre II.

- De 150° C à 700° C la désorption met en jeu deux séries de sites. On peut penser que de 0 à 50 minutes environ, une partie des groupements internes et la totalité des superficiels s'éliminent, après 50 minutes environ la désorption des groupements internes subsiste seule, ce qui expliquerait la discontinuité de α .

- Au delà de 700° C, la désorption cesse rapidement (2 heures

environs) et tous les groupements sont éliminés dans le même, d'où une seule valeur de α .

L'interprétation des différents phénomènes cinétiques que nous venons de mettre en évidence nous a conduit à faire intervenir l'eau de constitution interne des silices poreuses. Avant d'entreprendre l'étude de ses propriétés et de sa localisation, il était nécessaire de démontrer son existence et de la doser dans le solide.

Il nous fallait donc utiliser un nouveau moyen de recherche, nous avons choisi la deutération.

III - ETUDE DE L'ECHANGE ISOTOPIQUE H - D ENTRE LES SILICES POREUSES ET LA VAPEUR D'EAU LOURDE

1°) La deutération

a) Introduction

L'échange isotopique hydrogène-deutérium entre la vapeur d'eau lourde et les silices poreuses, constitue un moyen commode d'étude de la nature de l'eau de constitution de ces solides (54, 55). Cependant l'ensemble des résultats de la littérature ne paraissent pas concordants. En effet certains auteurs concluent à une deutération totale du gel (34), d'autres à une deutération partielle (55). Les temps de contact entre le solide et la vapeur d'eau lourde varient selon les auteurs de quelques dizaines de minutes (57) à plusieurs dizaines d'heures (55, 58) ; la température de réaction choisie est soit la température de déshydratation préalable du gel, soit la tem-

pérature ambiante.

Certaines de ces divergences peuvent s'expliquer par la diffusion de l'eau interne, dont l'influence sur les conditions de la deutération est intéressante à préciser.

Par ailleurs l'eau lourde est l'un des meilleurs réactifs pour déterminer la quantité d'eau de constitution interne des gels de silice. Aussi avons nous utilisé l'échange isotopique pour doser la proportion de groupements superficiels et internes.

b) La réaction d'échange isotopique

1 - Mode opératoire

Les expériences de deutération sont très simples. On fait circuler de la vapeur d'eau lourde de concentration connue sur le gel exempt de deutérium, à température donnée. Dans toutes les expériences nous avons utilisé de l'eau lourde MERCK titrant 99,75 % conservée rigoureusement à l'abri de l'atmosphère dans des flacons à bouchons de caoutchouc ; ce titre était fréquemment contrôlé. Les prélèvements s'effectuent à l'aide de seringues HAMILTON en perçant les bouchons. L'échange isotopique se traduit alors par un enrichissement de la vapeur d'eau lourde en eau légère et réciproquement par un enrichissement du gel en deutérium . L'appareil d'échange permet d'assurer un bon contact entre la phase vapeur et le solide, puis de récupérer le mélange gazeux eau lourde - eau légère qui est analysé à la fin de l'expérience, (figure 19).

Le gel est pesé dans la cellule en silice C, qui est ensuite sou-

dée à l'appareil. Cet échantillon est déshydraté in situ sous un vide dynamique de 10^{-4} mm de mercure dans le four F, le robinet R et la vanne à mercure sont ouverts, le robinet r_1 est fermé. Cette opération de déshydratation dure un temps t, variable selon l'expérience

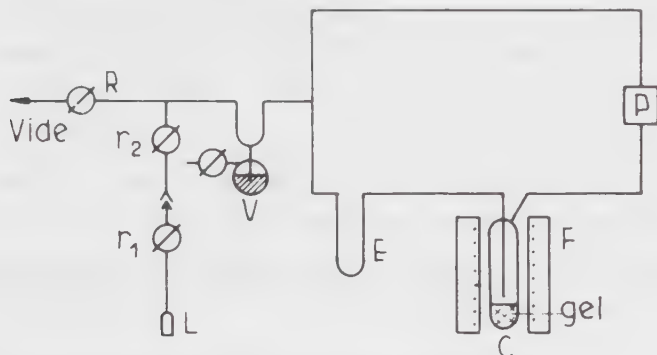


Fig. 19 - Schéma de l'appareil d'échange isotopique.

envisagée, mais connu. Les températures $T^{\circ} \text{C}$ de ce prétraitement sont comprises entre 25 et 1000°C . Une quantité d'eau lourde de titre connu, est mesurée à la seringue HAMILTON au $1/10$ de mg ou pesée au $1/20$ de mg, puis condensée dans la cellule L à la température de l'air liquide. Le vide est alors établi sur cette eau en ouvrant les robinets R, r_1 et r_2 ; l'appareil d'échange contenant le gel étant isolé grâce à la vanne à mercure V. Cette opération, qui permet d'évacuer l'air atmosphérique contenu dans L, étant terminée, le robinet R est refermé. La vanne à mercure est ouverte, la totalité de D_2O est distillée de la cellule L ramenée à la température ambiante dans le piège E maintenu à la température de l'air liquide. Lorsque le transfert est terminé, la vanne V est fermée, le piège E réchauffé, la vapeur d'eau lourde vient alors au contact de l'échantillon maintenu à la température de déshydratation. La circulation de la phase

gazeuse sur l'échantillon de solide est assurée soit par une pompe à piston et à soupapes en pyrex, soit par une pompe à diffusion de mercure. Dans ce dernier cas le piège E est maintenu à la température de la glace fondante de façon que la pression de vapeur d'eau ne dépasse pas quelques mm de mercure. Lorsque le temps de contact choisi est écoulé, le mélange $H_2O / D_2O / HOD$ résultant de l'échange est condensé dans la cellule L à $-185^\circ C$.

L'appareil d'échange proprement dit ne comporte ni rodage ni robinet, afin d'éviter l'influence parasite des graisses. D'autre part l'emploi d'une pompe à circulation est nécessaire à la bonne reproductibilité des mesures (34, 54).

2 - Analyse H_2O / D_2O -----

Le dosage des mélanges obtenus s'effectue en deux temps selon un procédé mis au point au laboratoire (56) : la réduction de l'eau deutérée et l'analyse chromatographique du mélange gazeux résultant, $H_2 / HD / D_2$.

a) Réduction

Le mélange eau lourde - eau légère à analyser est réduit sur du fer pur à $650^\circ C$, le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la figure 20.

L'échantillon d'eau à analyser est contenu dans la cellule mobile L : il provient directement de l'appareil d'échange ou bien d'un mélange H_2O / D_2O standard destiné à étalonner l'appareil.

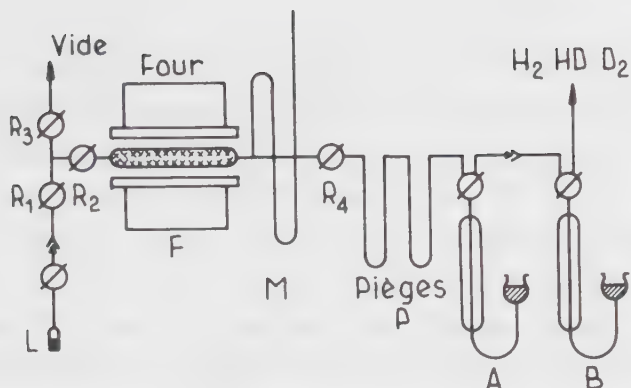


Fig. 20 - Schéma de l'appareil de réduction des mélanges H_2O / D_2O .

Dans tous les cas, la cellule L est, préalablement à tout usage, rincée à l'eau distillée et séchée 12 heures dans une étuve à $120^\circ C$. Elle est fixée à l'appareil, lorsqu'elle contient l'échantillon. Le robinet R_1 étant fermé, R_2 , R_3 , R_4 , ouverts, on fait le vide dans l'ensemble du dispositif puis on élève la température du four jusqu'à $650^\circ C$. On ferme ensuite les robinets R_2 et R_4 et on ouvre R_1 après avoir condensé l'eau à analyser à la température de l'air liquide pour éviter sa vaporisation. Lorsque l'atmosphère gazeuse de la cellule a été évacuée, on isole à l'aide de R_3 l'appareil de la rampe à vide. On peut alors procéder à la réduction : on laisse se réchauffer L puis on ouvre progressivement R_1 : la vapeur d'eau est partiellement réduite au contact du fer (fil de clavecin). Lorsque la pression mesurée par le manomètre M est stabilisée, on ouvre le robinet R_4 : les gaz après passage dans les pièges P, où ils sont débarrassés à $-185^\circ C$ de l'eau résiduelle, sont recueillis dans la burette A. En agissant sur la réserve de mercure de cette dernière, on provoque un lent déplacement de l'ensemble des gaz qui permet la vaporisation de la totalité de

l'échantillon.

Les gaz s'accumulant dans la burette A, il est nécessaire lorsque leur volume devient trop important de les transvaser dans la burette B. Celle-ci est amovible et permet de stocker l'ensemble des produits de la réaction, d'homogénéiser le mélange et de l'introduire dans le chromatographe.

On ferme le robinet R_4 au début de l'opération pour éviter que la vapeur d'eau ne traverse trop rapidement le four pour se condenser dans les pièges P, créant ainsi une dépression qui amplifierait le phénomène de telle sorte que l'on obtiendrait finalement une quantité insignifiante de mélange hydrogène-deutérium. Par ailleurs, il est nécessaire de vaporiser l'ensemble du liquide, sinon on introduit une erreur, l'eau légère étant plus volatile que l'eau lourde ; la phase réduite est alors trop riche en hydrogène.

b) Séparation chromatographique H_2 / HD / D_2

Pour analyser les mélanges H_2 , HD, D_2 , on utilise un chromatographe en phase gazeuse PERKIN ELMER $F_6/3T$ équipé d'un détecteur à thermistance et d'un enregistreur SEFRAM BGVAM. Chaque analyse est effectuée sur un volume de 1 cm^3 (TPN).

La qualité de la séparation H_2 / HD / D_2 dépend essentiellement de la nature de la phase stationnaire employée. MOORE et WARD (57) ont préconisé une alumine imprégnée d'hydroxyde de fer. Nous en avons amélioré les performances en lui faisant subir le traitement suivant : on imprègne 250 g d'alumine de granulométrie 21 - 23

AFNOR avec 50 cm^3 de chlorure ferrique 1,3 M. Après trois heures, le solide est essoré et mis au contact de 100 cm^3 d'ammoniaque 3 M. On procède alors à un lavage qui doit être poursuivi jusqu'à ce que le p_H du filtrat soit égal à 7. On sèche ensuite l'alumine pendant 24 heures dans une étuve à 120° C .

La colonne chromatographique est constituée par un tube de cuivre de 4 mètres de long et de 3 mm de diamètre intérieur que l'on remplit complètement et de façon homogène avec l'alumine imprégnée. Lors de l'analyse elle est maintenue dans un bain d'azote liquide. Un courant d'hélium de $40 \text{ cm}^3/\text{mn}$ sous la pression de $1,2 \text{ kg/cm}^2$ sert de gaz vecteur.

Pour que les pics soient symétriques et sans traînée, il convient de procéder à une désactivation partielle de la colonne à l'aide de gaz carbonique que l'on injecte à la température ambiante et jusqu'à saturation. Après ce traitement, les chromatogrammes obtenus pour un mélange quelconque $\text{H}_2 / \text{HD} / \text{D}_2$ présentent trois pics nettement séparés correspondant à des temps de rétention respectifs de 15, 17 et 20 minutes (figure 21).

Une colonne ainsi préparée est très stable, elle conserve ses qualités pendant plusieurs mois. Elle peut cependant être régénérée à température ambiante par balayage avec un faible courant d'hélium.

On constate que l'aire des pics $\text{H}_2 / \text{HD} / \text{D}_2$ obtenus pour un mélange donné varie beaucoup d'un essai à l'autre : l'aspect des chromatogrammes est en effet très sensible à de légères modifications des conditions opératoires : volume de la prise d'essai, pression

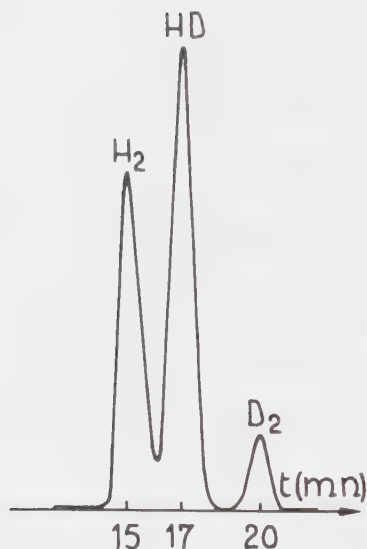


Fig. 21 - Chromatogramme $H_2/HD/D_2$

Pour cela, il suffit d'effectuer une série d'étalonnages à l'aide de mélanges H_2O / D_2O de composition connue (56).

La précision de la méthode est satisfaisante, elle est de l'ordre de 0,5 % et sa sensibilité est très grande puisque l'on détecte l'eau lourde à 200 ppm environ dans l'eau légère. De plus, l'analyse des mélanges eau lourde - eau légère est possible en toutes proportions.

3 - Etude des paramètres de la deutération

Dans un premier temps il convient de s'assurer que l'échange isotopique hydrogène-deutérium, entre les hydroxyles du gel et la vapeur d'eau lourde, conduit rapidement à un équilibre stable. En ef-

d'injection, niveau du bain d'azote entourant la colonne, débit du gaz vecteur, température ambiante, etc..

Toutefois, les rapports des aires des trois pics pris 2 à 2 sur un même chromatogramme ont des valeurs qui ne dépendent que de la composition de l'échantillon H_2O / D_2O . Pour déterminer la composition d'un mélange H_2O / D_2O , il est donc nécessaire d'établir une corrélation simple entre celle-ci et les rapports des aires des pics obtenus.

fet cette deutération permet de mettre en évidence un certain nombre d'hydroxyles inacessibles à D_2O ; il faut être sûr que ces derniers ne sont pas des groupements n'ayant pas eu le temps de réagir. Il est donc nécessaire d'examiner l'influence du temps de contact sur le terme de l'équilibre isotopique.

Dans des essais préliminaires nous avons donc mis en présence des gels et de la vapeur d'eau lourde pendant des durées de plus en plus longues et on a déterminé le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre isotopique (teneur constante en H_2O de la phase gazeuse, a %).

L'ensemble des résultats ainsi obtenus et valables pour les quatre gels étudiés, est consigné dans le tableau X. Celui-ci indique le temps minimum nécessaire pour obtenir un équilibre isotopique stable. Ce tableau montre qu'il existe des cas où cette stabilité ne peut être atteinte : les conditions de déshydratation influent en effet sur le temps nécessaire pour obtenir un équilibre H/D. En fait deux cas sont possibles : ou bien l'équilibre est obtenu en quelques dizaines de minutes, ou bien il paraît impossible à atteindre. Les températures pour lesquelles la phase vapeur s'enrichit constamment en hydroxygène léger sont comprises entre 150 et $500^\circ C$, la composition a % croît alors constamment avec le temps de contact (figure 22). Il faut remarquer que de longues durées de déshydratation préalable semblent atténuer ces variations de a %. L'existence de certains domaines ($T^\circ C < 150^\circ C$ et $T > 500^\circ C$) où l'équilibre isotopique est rapidement atteint, montre que l'instabilité observée par ailleurs doit être imputable à une cause étrangère à la deutération elle-même. En fait pour expliquer ce phénomène il faut faire appel

Conditions de déshydratation		Réaction de deutération	
Température T° C	Durée déshydratation	Température de réaction T° C	Temps de contact D ₂ O/gel nécessaire pour obtenir un équilibre isotopi- que stable dans la phase vapeur.
100° C	5 heures	100° C	10 minutes à 15 minutes
150° C	15 heures	150° C	Après 20 heures l'équilibre n'est pas atteint a % varie
200° C	100 heures	200° C	idem
300° C	15 heures 100 heures	300° C	idem
400° C	15 heures	400° C	L'équilibre n'est pas stable
400° C	100 heures	400° C	15 à 20 minutes
500° C	15 heures	500° C	L'équilibre n'est pas stable
500° C	75 heures	500° C	15 à 20 minutes
600° C	15 heures	600° C	15 à 20 minutes
700° C	8 heures	700° C	15 à 20 minutes
800° C	8 heures	800° C	15 à 20 minutes
900° C	8 heures	900° C	15 à 20 minutes
1000° C	8 heures	1000° C	15 à 20 minutes

Tableau X : Les paramètres de la réaction d'échange isotopique

D₂O / Gel.

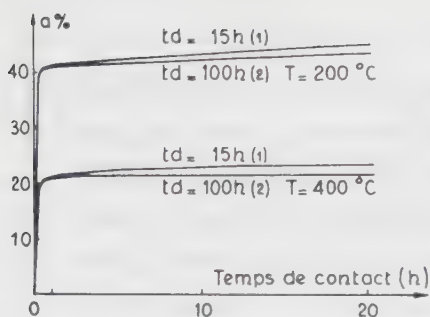


Fig. 22 - Composition a % de la phase gazeuse en présence de différents échantillons de gel M'.

diffusion de "l'eau interne" est importante. Des expériences effectuées sur un gel réhydraté, qui ne donne plus lieu à ce phénomène de diffusion, confirment qu'un équilibre stable est atteint en quelques dizaines de minutes, quelle que soit la température $T^{\circ}\text{C}$ de pré-traitement. De l'ensemble de ces constatations nous pouvons conclure que la deutération conduit en fait à un équilibre isotopique stable mais que celui-ci peut être affecté par la diffusion de "l'eau interne".

Le problème se pose alors de savoir comment exploiter les résultats de la deutération, pour calculer le nombre des hydroxyles accessibles à D_2O aux températures comprises entre 150 et 500°C , et ceci en se mettant à l'abri de l'erreur systématique introduite par la diffusion de "l'eau interne". Deux méthodes peuvent être employées : ou bien attendre pour deutérer le gel que cette diffusion soit négligeable (plus de trois centheures de déshydratation à 200°C sous un vide de 10^{-4} mm de mercure pour les gels D et M' par exemple), ou bien deutérer, après 8 heures de déshydratation, pendant 15 à 20 minutes et corriger au besoin les valeurs obtenues en tenant

compte de la diffusion parasite.

Nous avons adopté cette deuxième méthode, seule susceptible de donner des résultats exploitables. En réduisant le poids de gel utilisé et en augmentant la quantité d'eau lourde réagissante nous amenons la perturbation en hydrogène léger provenant de "l'eau interne", dans les limites de précision de la méthode analytique. Pour pallier cet inconvénient de l'instabilité on peut penser aussi qu'il suffit de deutérer rapidement à la température ambiante, tout de suite après avoir trempé le gel de sa température de déshydratation $T^{\circ} \text{C}$ à la température ambiante. L'adsorption massive de l'eau lourde par le solide entraîne l'utilisation d'une trop grande quantité d'eau lourde, qu'il faut ensuite désorber en reportant le gel à $T^{\circ} \text{C}$, ce qui repose le problème de la diffusion de "l'eau interne". Cependant nous avons vérifié que, quelle que soit la température de réaction, inférieure à celle de déshydratation, la deutération conduit aux mêmes résultats.

Une autre perturbation très importante, dont il faut tenir compte dans cet échange, est la deutération des parois de l'appareil par la vapeur d'eau lourde. Un essai à blanc permet d'évaluer cet échange et d'en tenir compte.

On détermine ainsi une constante de l'appareil d'échange, $i \%$, lorsque celui-ci est utilisé dans les mêmes conditions. Avec un appareil suffisamment compact, on maintient cette valeur $i \%$ aux environs de 5% .

c) Résultats expérimentaux : dosage de l'eau interne

Nous allons tout d'abord comparer l'équilibre isotopique dans

la phase gazeuse et sur le solide, de façon à exploiter les résultats obtenus pour calculer le nombre des hydroxyles accessibles à la vapeur d'eau lourde.

En suivant le mode opératoire défini précédemment, le gel est deutéré par n mg d'eau lourde, la température de déshydratation préalable du gel étant $T^{\circ} \text{ C}$ et la teneur de la phase vapeur en équilibre avec le solide étant $a \%$ en H_2O . Ce gel ainsi deutéré est chauffé à la température de 1200° C et le mélange aqueux désorbé est recueilli dans la cellule L à la température de l'air liquide (fig. 19). Au-dessus de 1200° C nous savons qu'il ne subsiste plus d'hydroxyle dans le solide. Le mélange H_2O -HOD- D_2O ainsi obtenu est analysé par la méthode chromatographique, sa composition est $A \%$. Or selon la température $T^{\circ} \text{ C}$ de déshydratation préalable, deux cas sont possibles :

$$\begin{array}{ll} T^{\circ} \text{ C} \geq 600^{\circ} \text{ C} - 700^{\circ} \text{ C}, & A \% = a \% \\ 150^{\circ} \text{ C} < T^{\circ} \text{ C} < 600^{\circ} \text{ C}, & A \% > a \% \end{array}$$

Cette température limite de 600° C - 700° C est valable pour l'ensemble des quatre gels étudiés, D, M', E', S.

Pour rendre compte de cette inégalité ($A \% > a \%$) deux explications peuvent être avancées : ou bien tous les hydroxyles du gel sont accessibles à l'eau lourde mais le rapport H/D n'est pas le même dans la phase gazeuse et sur le solide ; ou bien un certain nombre d'hydroxyles du gel sont inaccessibles à la vapeur d'eau lourde. Plusieurs résultats invalident la première hypothèse, tout d'abord le fait que pour $T^{\circ} \text{ C} > 600^{\circ} \text{ C}$ l'égalité $a \% = A \%$ soit

réalisée, indique que le coefficient de partage hydrogène-deutérium entre le gel et la vapeur est égal à un pour ces températures de traitement.

D'autre part un gel déshydraté à température supérieure à 600°C et réhydraté à 25°C , ne donne plus lieu à ce phénomène, quelle que soit la température, $a = A$.

Enfin en deutérant un gel deshydraté à $T^{\circ}\text{C}$ aussi complètement que possible par passages successifs de plusieurs volumes d'eau lourde on a toujours :

$$a \% = A \% \text{ pour } T^{\circ}\text{C} > 600^{\circ}\text{C} - 700^{\circ}\text{C}$$

$$A \% > a \% \text{ pour } T^{\circ}\text{C} < 600^{\circ}\text{C}$$

L'ensemble de ces constatations nous permet d'affirmer qu'il existe des hydroxyles du gel qui sont inaccessibles à la vapeur d'eau lourde : nous les appellerons "hydroxyles internes" sans présumer de leur mode de liaison au solide, les hydroxyles accessibles étant tous concernés dans la proportion $a\%$ par une deutération en phase vapeur. On peut également conclure que l'équilibre isotopique dans la phase gazeuse correspond à l'équilibre isotopique sur le solide.

Après avoir mis en évidence leur existence il s'agit de calculer à partir des résultats de la deutération : a , A , et i , les nombres N et N' d'hydroxyles du solide, respectivement inaccessibles et accessibles à la vapeur d'eau lourde.

Calcul de N'

Nous pouvons calculer le nombre de moles OH de la phase vapeur ne provenant pas du gel, soit :

$$p_{OH} = \frac{i \cdot n}{100} \cdot 10^{-3} \cdot \frac{2}{18}$$

D'autre part, à l'équilibre, les nombres de moles OH, n_{OH}' , et OD, n_{OD} , dans la vapeur sont donnés par :

$$n_{OD} = \frac{a \cdot n}{100} \cdot 10^{-3} \cdot \frac{2}{18} \quad \text{et} \quad n_{OD} = \left(\frac{100 - a}{100} \right) n \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1,1 \times 2}{20}$$

La différence, $n_{OH} - p_{OH}$, représente donc le nombre de moles OH provenant du gel :

$$n_{OH} - p_{OH} = \left(\frac{a - i}{100} \right) n \cdot 10^{-3} \times \frac{1}{9}$$

Soient n'_{OH} et n'_{OD} les nombres de moles OH et OD fixées sur le solide ; le total des hydroxyles concernés par l'échange est :

$$n'_{OH} + n'_{OD} = N'$$

Ecrivons que le rapport H/D est le même dans la phase gazeuse et sur le solide :

$$\left(\frac{n_{OD}}{n_{OD} + n_{OH}} \right)_{\text{gaz}} = \left(\frac{n'_{OD}}{N'} \right)_{\text{solide}} \quad (1)$$

Nous avons égalité entre le nombre de moles OD fixées sur le gel et le nombre de moles OH de la phase gazeuse provenant du gel :

$$n'_{OD} = \frac{(a - i)n}{100} \cdot 10^{-3} \times \frac{2}{18}$$

En remplaçant dans (1), n'_{OD} , n_{OH} et n_{OD} par leurs valeurs, nous obtenons N' :

Pour un gramme de gel, ramené au poids de silice anhydre, le nombre de groupements hydroxyles accessibles est en mmoles/g SiO_2 :

$$N' = \frac{n}{9 \times m} \times \frac{(a - i)}{100} \times \left(\frac{a}{100 - a} \times 1,01 + 1 \right)$$

m représentant la masse de l'échantillon (en g).

Calcul de N

Le nombre correspondant N des hydroxyles inaccessibles à la vapeur d'eau lourde est alors évalué, soit par simple différence pour chaque température de déshydratation préalable, entre le total X des hydroxyles présents sur le gel (X est obtenu par thermogravimétrie sous vide), et N' ; soit directement par le calcul grâce aux valeurs de a %, A %, X.

Les résultats obtenus après 8 heures de séshydratation sous vide à T° C sont consignés en fonction de T° C dans le tableau XI a pour les gels M' et D et dans le tableau XI b pour les gels S et E'. Sur les figures 23 nous avons d'une part représenté les variations de N' en mole OH/gSiO_2 en fonction de T° C et d'autre part tracé la courbe thermogravimétrique X, donnant le total des hydroxyles présents dans le gel, y compris ceux qui appartiennent éventuellement à l'eau moléculaire d'hydratation. Afin de ne pas surcharger les graphiques et les tableaux de résultats, les valeurs qui sont données représentent les moyennes de plusieurs expériences. Compte-tenu des difficultés de reproductibilité des conditions de déshydratation et de la précision de l'ensemble de la méthode d'analyse, les écarts numériques, pour des expériences conduites dans les mêmes conditions, sont en valeur relative de l'ordre de 5 %.

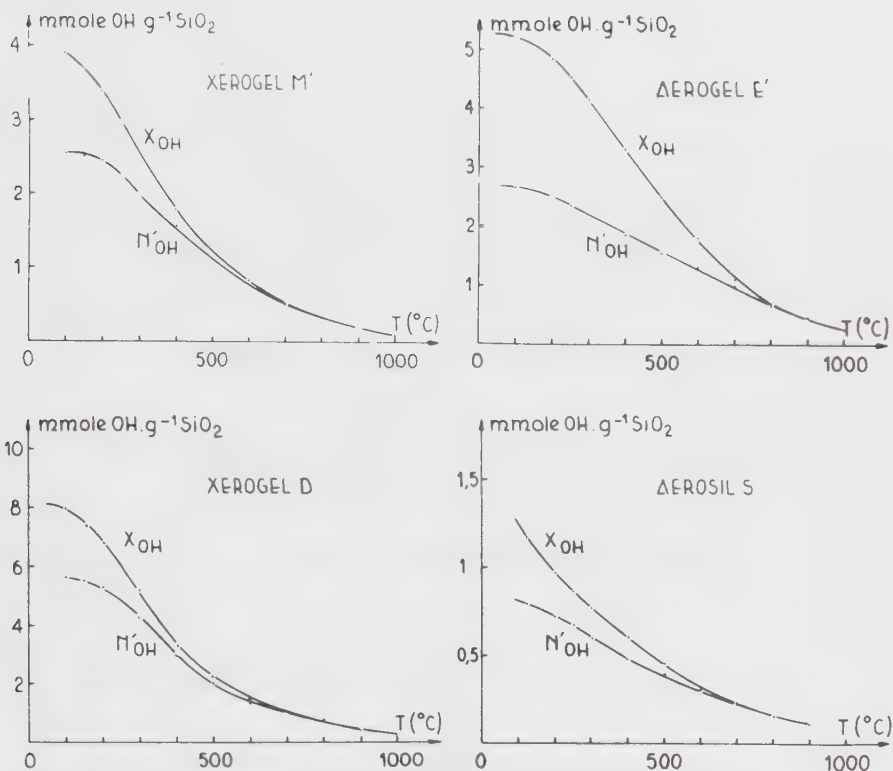


Fig. 23 - Variation en fonction de la température T° C du :

nombre d'hydroxyles superficiels N'_{OH} par gramme de gel
 nombre total d'hydroxyles X_{OH} par gramme de gel

d) Conclusion

Moyennant certaines précautions opératoires, la réaction de deutération des gels de silice par la vapeur d'eau lourde constitue un excellent moyen de dosage de tous les hydroxyles superficiels, sans restriction possible due à la taille de la molécule réagissante ou aux caractéristiques cinétiques et chimiques de la réaction mise en jeu.

T° C DESHY.	Gel M'		Gel D	
	N' OH Accessibles à D ₂ O mmole/g SiO ₂	N OH Inaccessibles à D ₂ O mmole/g SiO ₂	N' OH Accessibles à D ₂ O mmole/g SiO ₂	N OH Inaccessibles à D ₂ O mmole/g SiO ₂
100° C	2,55	1,35	5,60	2,35
200° C	2,45	0,95	5,30	1,50
300° C	2	0,40	4,10	1,05
400° C	1,60	0,20	3,00	0,30
500° C	1,10	0,10	2,00	0,20
600° C	0,75	0,05	1,35	0,15
700° C	0,50	0	1,05	0,05
800° C	0,30	0	0,80	0,03
900° C	0,11	0	0,40	0
1000° C	0,04	0	0,20	0

Tableau XI a - Teneur en eau superficielle N' et interne N des gels M' et D
après 8 heures de déshydratation à T° C

T° C DESHY.	AEROSIL S		AEROCEL E'	
	N' OH Accessibles à D ₂ O mmole/g SiO ₂	N OH Inaccessibles à D ₂ O mmole/g SiO ₂	N' OH Accessibles à D ₂ O mmole/g SiO ₂	N OH Inaccessibles à D ₂ O mmole/g SiO ₂
100° C	0,80	0,40	2,65	2,55
200° C	0,72	0,25	2,50	2,35
300° C	0,60	0,20	2,15	2
400° C	0,48	0,15	1,85	1,45
500° C	0,41	0,09	1,55	0,95
600° C	0,30	0,06	1,30	0,50
700° C	0,25	0	1,00	0,15
800° C	0,16	0	0,70	0,04
900° C	0,11	0	0,45	0
1000° C	0,07	0	0,25	0

Tableau XI b - Teneur en eau interne N et superficielle N' des gels S et E' après 8 heures de déshydratation à T° C

Par ailleurs les études que nous avons faites sur les paramètres de la réaction d'échange, à la lumière des caractères cinétiques de la déshydratation, éclairent les divergences relevées dans la littérature entre les auteurs qui concluent à une deutération partielle seulement. En fait, les deux cas peuvent se rencontrer selon les conditions de prétraitement du gel et l'histoire préalable de l'échantillon.

2°) Interprétation et discussion des résultats de la deutération

Nous avons essayé de déterminer si les différences observées dans les proportions d'eau superficielle et interne correspondaient aux différences de texture des gels étudiés. Pour cela nous avons entrepris une étude comparative de ces solides.

a) Comportement des xérogels et des aérogels vis à vis de la déshydratation

En consultant les tableaux XIa et XIb, on constate que le nombre des hydroxyles accessibles et inaccessibles décroît de façon continue lorsque la température de déshydratation du solide augmente. Les gels E' et D perdent la totalité de leurs hydroxyles internes entre 800 et 900° C alors que pour les gels M' et S, cette disparition se produit entre 600 et 700° C. Il faut noter que les valeurs de N, nombre de OH inaccessibles à l'eau lourde, dépendent de la durée de la déshydratation préalable lorsque la température T° C du traitement est inférieure à 600 - 700° C. Les résultats consignés dans les tableaux XIa et XIb ont été obtenus après 8 heures à T° C sous un vide dynamique de 10^{-4} mm de mercure.

Les différentes catégories d'hydroxyles ne contribuent pas également au processus d'élimination thermique de l'eau de constitution des gels. En effet pour l'échantillon M' par exemple, qui à 100° C contient moitié moins d'hydroxyles internes que d'hydroxyles superficiels, la désorption de 100 à 200° C met en jeu 30 % des hydroxyles internes et 4 % seulement des hydroxyles superficiels.

Par contre l'aérogel E' perd, dans les mêmes conditions, 7,8 % et 5,6 % d'eau interne et superficielle, la contribution des deux catégories semble plus équilibrée. Ceci tendrait à prouver que les hydroxyles inaccessibles sont plus fortement retenus dans le solide pour l'aérogel que pour les xérogels, ce qui correspond à un diamètre moyen des particules élémentaires plus élevé pour l'aérogel.

Pour faciliter les comparaisons nous avons calculé les proportions P et P' d'hydroxyles internes et superficiels éliminés à une température donnée, T° C, par rapport à la quantité de ces groupements qui subsistent sur le gel, après le traitement déshydratant à 100° C soit :

$$P = \frac{N(OH, 100) - N(OH, T)}{N(OH, 100)} \times 100$$

$$P' = \frac{N'(OH, 100) - N'(OH, T)}{N'(OH, 100)} \times 100$$

Les valeurs de N et de N' des tableaux XI nous ont permis d'établir les tableaux XII a et XII b. On retrouve les différences observées entre la déshydratation des gels M', D et S d'une part et E'

d'autre part.

Il faut également noter un ralentissement sensible du processus de déshydratation superficielle au-dessus de 600° C pour les échantillons M', D, S. Ceci donne à penser que les groupements mis en jeu ne doivent pas être les mêmes en dessous de 600° C et au delà. En ce qui concerne l'eau interne, ce phénomène se produit à 400° C seulement. L'aérogel E' ne semble pas donner lieu à cette particularité, les quantités désorbées sont réparties plus uniformément sur la gamme de température 200 - 800° C, ce qui correspond à un plus grand étalement du spectre des énergies des sites de désorption.

T° C	200	300	400	500	600	700	800	900
Gel D	3,5	27	46	64	75	82	86	93
Gel M'	3,9	22	38	57	71	81	87	95
Gel S	10	25	37	50	63	70	80	88
Gel E'	5,6	19	30	41	51	62	74	83

Tableau XII_a - Pⁱ % de OH superficiels éliminés en fonction de T° C, température de déshydratation (à partir de 100° C).

T° C	200	300	400	500	600	700	800	900
Gel D	36	55	87	91	94	99	100	100
Gel M'	30	70	85	93	96	100	100	100
Gel S	38	50	62	78	86	100	100	100
Gel E'	7,8	21	43	63	80	94	98	100

Tableau XII_b - P % des OH internes éliminés en fonction de la température de déshydratation T° C par rapport à ceux existant à 100° C

Pour faciliter les comparaisons de nos quatre échantillons nous avons porté sur la figure 24, les pourcentages d'hydroxyles accessibles en fonction de la température. On constate que les Xérogels et les Aérogels se distinguent par un contenu relatif nettement différent en hydroxyles de surface (59). E' en particulier perd totalement ses hydroxyles internes à 900° C alors que pour D, M' et S cette disparition se produit à 600° C environ. L'évolution de cette teneur en fonc-

de la température de prétraitement constitue un moyen de classer les gels en Aérogels et Xérogels. Ces derniers se caractérisent à 200° C par exemple par un pourcentage de 70 % d'eau accessible contre 50 % pour les Aérogels.

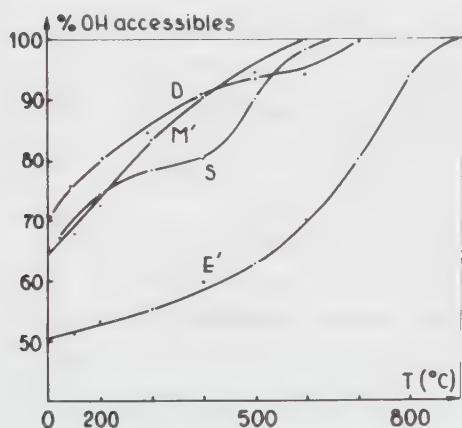


Fig. 24 - Proportions des OH superficiels par rapport au total des hydroxyles : gels D, M', S, E'.

Nous remarquons sur la figure 24 que l'Aérosil S ($180 \text{ m}^2/\text{g}$) de la marque DEGUSSA se place parmi les Xérogels avec, à 200° C, 72 % d'hydroxyles de surface et 100 % entre 600 et 700° C. Ce résultat n'est pas en accord avec les conclusions d'une étude de UYTTER-HOEVEN, SLEEX et FRIPIAT (59) qui classe un Aérosil Dégussa de $180 \text{ m}^2/\text{g}$ parmi les Aérogels. Par ailleurs l'Aérosil S contient au total quatre fois moins d'eau de constitution.

Ces divergences doivent s'expliquer par des variations dans les

conditions du mode de préparation. En particulier la rapidité de la phase de polymérisation au cours de la fabrication influe surement sur les particularités texturales des gels et favorise vraisemblablement la présence d'inclusions d'eau moléculaire dans des espaces clos tapissés de groupements hydroxyles. Dans le cas de l'Aérosil, obtenu par combustion du tétrachlorure de silicium, il est possible d'obtenir selon les conditions opératoires des produits à caractéristiques texturales très différentes (3).

b) Densités des hydroxyles superficiels des Xérogels et de
l'Aérogel

Il est intéressant d'utiliser la connaissance quantitative de la répartition entre eau interne et eau superficielle, pour calculer les densités superficielles réelles des solides. En effet encore récemment, les auteurs considéraient que tout le contenu hydroxylique des gels étaient superficiels et calculaient des densités superficielles avec cette hypothèse. Il est évident que les valeurs trouvées n'avaient qu'une signification formelle et ne pouvaient correspondre à une réalité physique, du moins en ce qui concerne les échantillons traités à des températures modérées.

Par contre différents auteurs ont calculé la densité hydroxylique superficielle maximum des gels de silice par des considérations structurales. Ainsi ILER (1) estime, par analogie avec la cristobalite, que le recouvrement complet de la surface correspond à une densité de $13,0 \cdot 10^{-6}$ mole OH/m². DZISKO obtient le chiffre de $11,1 \cdot 10^{-6}$ mole OH/m² (60).

Il semble toutefois que ces valeurs soient trop fortes. En effet de BOER (61) indique que cette densité ne devrait pas dépasser $7,7 \cdot 10^{-6}$ mole OH/m² pour un OH par Silicium superficiel. Cette estimation théorique concorde avec celle proposée par STOBBER (62) de $7,32 \cdot 10^{-6}$ mole OH/m². Il est intéressant de comparer nos résultats expérimentaux avec ces valeurs.

Nous déterminons la densité superficielle n' (OH, T) en micromoles OH par m², en divisant N' (OH, T), nombre d'OH superficiel, obtenu par deutération, par l'aire spécifique A (T) soit :

$$n' \text{ (OH, T) } = \frac{N' \text{ (OH, T) }}{A(T)}$$

Nous avons reportés les valeurs obtenues dans le tableau XIII. Seuls les gels D et M' donnent à 200° C des densités conformes à celle calculée par de BOER, on note ensuite que n' (OH, T) décroît de façon régulière à partir de ces valeurs lorsque la température augmente. Leur état hydroxylique superficiel correspond à 200° C à une surface hydroxylée au maximum : c'est-à-dire un OH par atome de Silicium superficiel.

Par rapport à cet état, l'Aérogel possède un excès d'eau superficielle, n' (OH 200) = 8,6 qui peut s'expliquer par la présence à 200° C d'eau moléculaire fixée sur les hydroxyles des silanols par des liaisons "hydrogène renforcées".

Par contre l'Aérosil ne possède pas à 200° C une surface entièrement recouverte de groupes OH, n' (OH, 200) vaut 3,9 seule-

ment.

T ° C	Gel M'	Gel S	Gel E'	Gel D
100	7,7	5	9,4	7,6
200	7	3,9	8,6	7
300	6	3,3	7,6	5,5
400	4,5	2,7	6,6	4,1
500	3,3	2,2	5,7	2,8
600	2,6	1,7	4,7	2,2
700	2	1,4	3,8	1,9
800	1,5	0,9	3	1,2
900	-	-	2,7	0,9

Tableau XIII - Densités hydroxyliques superficielles $n'(\text{OH}, T)$ en μ moles OH/m².

Malgré ces divergences observées dans les valeurs des densités superficielles, KISELEV (10) a pu définir une zone relativement étroite dans laquelle se retrouvent les points représentatifs des densités superficielles de tous les gels connus, dans le système d'axes $n'(\text{OH}, T)$ vs T . Nous avons fait figurer cette zone sur la figure 25, nous constatons que nos résultats expérimentaux s'y inscrivent.

Le fait que la dépendance entre la densité superficielle et la

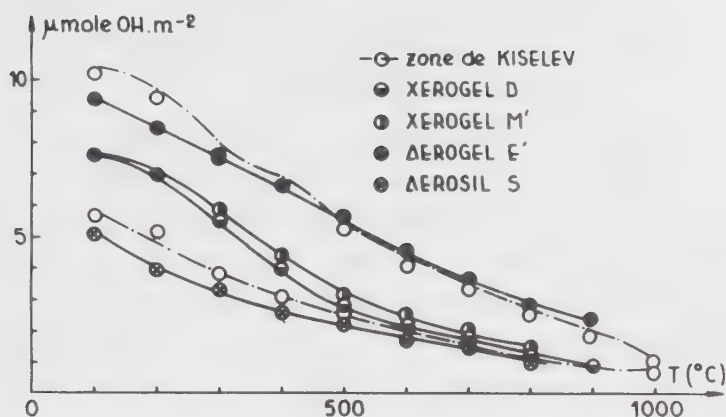


Fig. 25 : Densités superficielles en hydroxyles des gels D, M', E' et S

la température de traitement soit sensiblement comparable pour tous les gels, montre que l'évolution de la nature hydroxylique superficielle et le comportement textural de la surface varient approximativement de la même façon pour tous les gels.

En définitive les faits expérimentaux qui permettent de différencier les Xérogels des aérogels sont les suivants :

- l'évolution de cette teneur en OH superficiels, en fonction de la température,
- une migration moins rapide des hydroxyles internes vers la surface à mesure que s'élève la température de traitement,
- une proportion plus élevée d'hydroxyles superficiels par rapport au total des hydroxyles.

IV - CONCLUSION

La thermogravimétrie a permis de calculer le nombre total des radicaux OH présents dans nos échantillons pour chacune des tem-

pératures de déshydratation. Grâce à cette méthode, nous avons pu montrer l'influence du mode opératoire de la déshydratation des gels de silice sur leurs propriétés ultérieures.

Par ailleurs l'étude de la cinétique de la désorption nous a conduit à distinguer deux mécanismes d'élimination de l'eau de constitution des silices poreuses : l'un rapide, l'autre, lent, ce qui nous a conduit à admettre l'existence de deux catégories d'eau de constitution, superficielle et interne, et à associer à cette dernière le processus de déshydratation lente.

Pour confirmer cette hypothèse on a mis au point une méthode d'échange isotopique entre la vapeur d'eau lourde et le gel permettant de doser les groupements superficiels et internes.

Il nous reste maintenant à préciser la nature et les propriétés de ces groupements internes.

CHAPITRE IV

PROPRIETES ET NATURE DE L'EAU INTERNE

DES SILICES POREUSES

I - INTRODUCTION

On a vu précédemment que lorsqu'on chauffe un gel de silice l'eau de constitution s'élimine selon deux processus : l'un rapide, l'autre lent.

Certains auteurs (63) ont émis l'hypothèse que la migration de l'eau interne serait responsable de la cinétique lente. Il s'agit donc d'étudier la cause de ce phénomène en précisant la contribution respective de l'eau superficielle et de l'eau interne que nous avons distinguer quantitativement, et d'examiner les effets que peut exercer la migration de l'eau de constitution interne sur les propriétés superficielles des gels de silice.

On peut également étudier par nos méthodes la localisation et la nature de l'eau de constitution interne des gels de silice, problèmes qui ne sont pas encore résolus. A. V. KISELEV et ses collaborateurs (10) à la suite d'une étude par deutération et spectrométrie infra-rouge situent l'eau interne des gels de silice au sein des particules élémentaires. FRIPIAT et ses collaborateurs (59), pensent

qu'il s'agit d'eau moléculaire à l'état d'inclusions dans la masse du gel, tandis que MOULSON et ROBERTS (67) et HAMBLETON (68) parviennent à la conclusion que les hydroxyles internes appartiennent uniquement à des groupes silanols localisés sur des portions de surface inaccessibles à D_2O , sur des "sites internes". CORNIER, BAVEREZ et BASTICK, étudiant l'influence de la pression sur les propriétés physico-chimiques de l'Aérosil (69), admettent qu'au-dessus d'une certaine température l'eau de constitution interne existe essentiellement sous la forme de groupes silanols et qu'elle est située dans les zones de contact entre les particules élémentaires de silice. Il est évident que selon sa nature (moléculaire ou silanols) et sa localisation au sein de la matière, le rôle de l'eau interne est différent dans les mécanismes de déshydratation et les processus de frittage des gels.

Nous avons donc essayé d'obtenir des renseignements complémentaires en étudiant, tout d'abord, par deutération, thermogravimétrie et microcalorimétrie, les propriétés de cette eau interne, les mécanismes de sa déshydratation et son processus de migration au cours du temps. Nous avons ensuite cherché à déterminer la nature de l'eau interne en comparant le comportement des divers échantillons étudiés.

II - LES PROPRIETES DE L'EAU INTERNE

Sans préjuger de la façon dont les hydroxyles internes sont liés ou localisés dans le solide on peut toujours étudier l'élimination de l'eau de constitution au cours du traitement thermique en considé-

rant que chaque molécule d'eau dégagée correspond à deux radicaux hydroxyles inaccessibles ou superficiels.

1°) Comportement de l'eau de constitution au cours d'un traitement déshydratant.

a) Elimination de l'eau superficielle

Dans un premier temps nous avons dosé par deutération le nombre N' (OH, T) d'hydroxyles accessibles à la vapeur d'eau lourde sur un échantillon porté à T° C et soumis à la même température à un vide dynamique de 10^{-4} mm de mercure durant des temps variables. N' (OH, T) est exprimé en millimole d'OH par gramme de silice anhydre. Nous avons trouvé sensiblement le même nombre d'hydroxyles accessibles à la vapeur d'eau lourde, quelque soit le temps de déshydratation préalable pourvu qu'il soit supérieur à 1 heure.

Ce résultat est consigné dans la dernière colonne des tableaux XIV et XV sous la forme $(N' \text{ (OH, 100)} - N' \text{ (OH, T)})$. En effet, cette différence représente la quantité d'hydroxyles superficiels qui s'éliminent entre 100 et T° C, on constate qu'elle est indépendante du temps de traitement thermique à T° C, au delà d'une heure de déshydratation sous vide. On peut considérer qu'après une heure la déshydratation superficielle est terminée. Il apparaît donc que le processus de déshydratation lente mis en évidence par les expériences de cinétique du chapitre III, n'est pas dû aux hydroxyles superficiels. Pour étayer cette conclusion nous avons entrepris une étude plus systématique de ce phénomène en essayant de déterminer les quantités de groupements internes libérés en fonction du temps au cours de la déshydratation thermique lente.

b) Elimination de l'eau interne

Les échantillons des Xérogels M' et D sont déshydratés à 100° C sous un vide dynamique de 10^{-4} mm de mercure pendant deux heures dans la cellule C (figure 26). On procède ensuite à la deutération de cette prise d'essai par la vapeur d'eau lourde à 100° C (suivant la méthode exposée au chapitre III). Celle-ci est introduite par L en quantité connue et vaporisée dans l'enceinte (C), (E), (P). Cette vapeur d'eau lourde circule, grâce à la pompe P, dans l'appareil d'échange isolé de la rampe à vide par la vanne à mercure V et s'enrichit en hydrogène léger au contact des hydroxyles superficiels et accessibles de l'échantillon de gel de silice. Après un temps de contact voisin de 15 minutes, on piège dans L le mélange H_2O/D_2O résultant de la réaction d'échange et on l'analyse par chromatographie en phase gazeuse (56). On obtient ainsi la teneur en eau légère a % du mélange gazeux ; celle-ci représente également le pourcentage d'eau légère dans la phase H_2O/D_2O retenue à la surface du gel de silice contenu dans C.

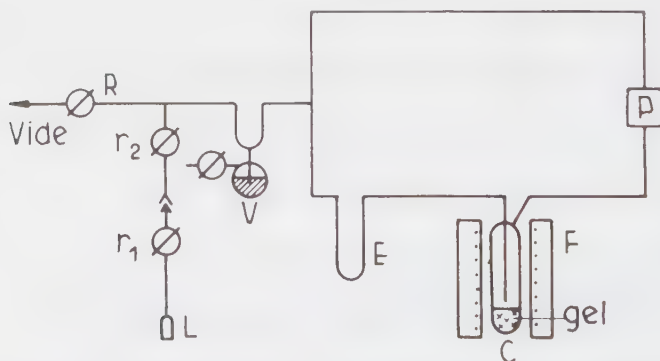


Fig. 26 - Schéma de l'appareil d'échange.

Cet échantillon, ainsi marqué, est porté alors dans le four F directement de 100 à $T^{\circ} \text{C}$ et maintenu à cette température pendant des temps t variables selon les expériences. L'eau désorbée pendant le temps t est piégée dans L à la température de l'air liquide et analysée par chromatographie : on trouve ainsi une teneur $a'_t \%$ en eau légère du mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ provenant de la déshydratation.

L'ensemble de la manipulation est répétée plusieurs fois en donnant au temps t les valeurs : 1, 5 et 24 heures.

En consultant l'ensemble des résultats obtenus pour ces trois durées de déshydratation à une température $T^{\circ} \text{C}$ variable et pour les deux Xérogels M' et D on peut faire les constatations suivantes :

1° - Pour une température de traitement $T^{\circ} \text{C} > 700^{\circ} \text{C}$

$$a < a'_1 \quad \text{et} \quad a'_1 \neq a'_5$$

$$a'_5 = a'_{24}$$

2° - Pour une température de traitement $T^{\circ} \text{C}$ compris entre 100 et 700°C : $100^{\circ} \text{C} < T^{\circ} \text{C} < 700^{\circ} \text{C}$

$$a < a'_1 < a'_5 < a'_{24}$$

Dans le premier cas, ce résultat montre que pratiquement les deux catégories d'eau de constitution qui partent à $T^{\circ} \text{C}$ sont éliminées dans la première heure de traitement thermique. Cette constatation confirme les conclusions auxquelles nous étions parvenus au chapitre III en ce qui concerne la cinétique de déshydratation thermique à des tem-

pératures supérieures à 700° C.

Dans le deuxième cas, l'excédent croissant en hydrogène léger de la phase désorbée peut être attribué à la diffusion, au cours du temps, de l'eau interne inaccessible donc non marquée par la deutération préalable à 100° C.

Nous avons essayé de relier cet excédent d'eau légère à la migration de l'eau interne au cours du temps et de la préciser de façon quantitative par le calcul suivant :

Appelons n le nombre total de OH et OD (en millimoles/g SiO_2 anhydre) désorbés pendant le temps t au cours du traitement thermique de 100 à $T^\circ \text{C}$. La valeur de n est lu par exemple sur les isothermes de désorption (chapitre III). Ce nombre n comprend les groupements OH et OD qui se désorbent de la surface d'un échantillon maintenu à $T^\circ \text{C}$ pendant le temps t , respectivement notés X_s et Y_s ; n comprend également les hydroxyles OH internes qui diffusent depuis l'intérieur du gel, notés Z . Mais il faut tenir compte de la deutération parasite possible de ces molécules d'eau légère H_2O au contact des hydroxyles OD de la surface du gel :

Z se compose donc de

$$\begin{cases} Z - p \text{ millimoles/OH} \\ p \text{ millimoles/OH} \end{cases}$$

p représentant la perturbation subie par l'eau interne désorbée.

On peut facilement apprécier la valeur de cette perturbation p en portant immédiatement après le temps t de désorption, l'échantillon à 1 150° C et en analysant la teneur en H_2O de cette eau de constitution globale : la perturbation parasite entraîne en effet un appauvrissement en deutérium dans ce mélange final. Les différentes expériences

ces que nous avons effectuées ont montré que p était proportionnel à Z et à $(1 - a)$ et pouvait s'écrire :

$$p = KZ (1 - a) \quad \text{avec } K \neq \frac{1}{20} \quad \text{pour } a \text{ voisin de } 75 \%$$

Reprenons notre calcul, nous pouvons écrire :

$$\frac{X_s}{X_s + Y_s} = a, N = X_s + Y_s + Z, \frac{X_s + Z - KZ(1-a)}{X_s + Y_s + Z} = a'$$

N, a, a', K étant connu, on en déduit :

$$Z = \frac{N(a' - a)}{(1-a)(1-K)}$$

exprimé en millimoles OH par gramme de SiO_2 anhydre.

Les résultats expérimentaux illustrent le mécanisme de désorption de l'eau de constitution interne d'en gel. L'examen des tableaux XIV et XV montre que l'élimination de l'eau interne est très lente jusqu'à une température de l'ordre de 300, 400° C. Elle devient ensuite plus rapide, pour finalement être du même ordre de grandeur que celle de l'eau superficielle pour $T^\circ \text{ C} > 700^\circ \text{ C}$. Pour les températures moyennes, entre 150 et 600° C, après une heure de traitement à $T^\circ \text{ C}$ on peut considérer que pratiquement la diffusion lente observée est due uniquement à l'élimination de l'eau interne.

On peut vérifier la validité de ces conclusions en comparant ce

Temps de déshydrat.	Nombre total de OH désorbés :	Z = Nbre d'OH inaccessibles à	X(OH) - Z nbre d'OH accessible	N'(OH, 100)- N'(OH, T) quantités d'OH
à 400° C	entre 100 et 400° C X(OH)	D ₂ O désorbés : entre 100 et 400°C	désorbés entre 100 et 400° C	accessibles déterminés directement : entre 100 et 400°C
1 h	4,25	1,75	2,50	2,60
5 h	4,65	2,05	2,60	2,60
24 h	5,05	2,50	2,55	2,60
à 600° C	entre 100 et 600° C	entre 100 et 600° C	entre 100 et 600° C	entre 100 et 600° C
1 h	6,20	1,85	4,35	4,30
5 h	6,50	2,25	4,25	4,30
24 h	6,70	2,40	4,30	4,30

Tableau XIV : Gel D en millimole OH/g SiO₂

à 400° C	entre 100 et 400° C	entre 100 et 400° C	entre 100 et 400° C	entre 100 et 400° C
1 h	1,70	0,65	1,05	1,10
5 h	2	0,85	1,15	1,10
24 h	2,20	1,10	1,10	1,10
à 600° C	entre 100 et 600° C	entre 100 et 600° C	entre 100 et 600° C	entre 100 et 600° C
1 h	2,75	0,95	1,80	1,70
5 h	3	1,15	1,85	1,70
24 h	3,05	1,30	1,75	1,70

Tableau XV : Gel M' en millimole OH/g SiO₂

nombre Z calculé d'hydroxyles internes désorbés par exemple en 24 heures, au nombre d'OH interne, que l'on peut calculer par extrapolation des courbes cinétiques du chapitre III en supposant que dans la première heure la totalité des OH superficiels a été éliminée.

Dans les tableaux XIV et XV, nous avons porté ces différentes valeurs de Z pour les gels M' et D. On constate effectivement que Z calculé est tout-à-fait comparable au nombre d'OH interne éliminé pendant le temps correspondant et pris sur les courbes de cinétique du chapitre III. Cette concordance confirme que la déshydratation des gels de silice s'effectue en deux temps pour $T < 700^{\circ} \text{C}$: une déshydratation rapide de l'eau de constitution superficielle et une déshydratation lente de l'eau de constitution interne. Cette observation est à même d'apporter des renseignements sur la nature et la localisation des hydroxyles inaccessibles.

2°) La migration de l'eau interne

Les quantités d'eau interne donnant lieu à une diffusion sous l'action de la chaleur peuvent être importantes. Pour le gel D par exemple et pendant les premières heures, cette diffusion de molécules d'eau vers la surface du gel est en effet égale à 0,40 mg/h/g à 150°C . Elle est plus élevée à plus haute température. Or, on sait combien les surfaces catalytiques sont sensibles à un empoisonnement par l'eau (64, 65, 66). Aussi, a-t-on essayé de déterminer s'il était possible de bloquer cette migration soit en diminuant la température soit en supprimant le vide dynamique de 10^{-4} mm de mercure sur le gel en cours de déshydratation.

a) Mode opératoire

Cette migration de l'eau interne est étudiée par deutération des échantillons de gels D et M'.

Une masse de gel de 1,5 à 2 grammes environ est dégazée sous un vide dynamique de 10^{-4} mm de mercure à 400° C, par exemple, pendant 8 heures dans l'appareil à deutérer représenté sur la figure 19. Cet échantillon est alors ramenée à 200° C par exemple, il est isolé de la rampe à vide et maintenu dans cet état pendant 48 heures. Il est ensuite deutéré par 10 μ L de vapeur d'eau lourde pendant 20 minutes à 200° C. Pour désorber et analyser la phase superficielle deutérée on porte le gel à 400° C pendant 30 minutes.

b) Résultats

Les résultats de ces analyses mettent en évidence un excès des hydroxyles OH superficiels par rapport à ceux qui existent sur le gel à 400° C après un dégazage de 8 heures sous un vide dynamique de 10^{-4} mm de mercure. Il semble donc que la migration de l'eau interne vers la surface dégazée à 400° C se poursuit pendant 48 heures, et qu'elle est capable de régénérer un certain nombre de sites à la surface du gel.

Nous avons consigné dans le tableau XVI les résultats de nos expériences sur des échantillons M' et D préalablement déshydratés 8 heures à 400° C et maintenus ensuite à 200° C pendant des durées de 12 heures, 24 ou 48 heures.

Hydroxyles superficiels présents à 400° C sur 1 g de gel	après 12 heures à 200° C	après 24 heures à 200° C	après 48 heures à 200° C
1,60	1,75	1,80	1,85

(1)

(2)

(3)

(4)

GEL M'

Hydroxyles superficiels présents à 400° C sur 1 g de gel	après 12 heures à 200° C	après 24 heures à 200° C	après 48 heures à 200° C
3,00	3,15	3,25	3,30

(1)

(2)

(3)

(4)

GEL D

(en millimole OH/g)

Tableau XVI : Nombres d'hydroxyles superficiels sur un gramme de
gel déshydraté

8 heures à 400° C (1)

plus 12 heures à 200° C (2)

plus 24 heures à 200° C (3)

plus 48 heures à 200° C (4)

Les valeurs indiquées représentent le nombre d'hydroxyles OH accessibles à la vapeur d'eau lourde après un tel traitement.

Pour pouvoir établir une comparaison nous avons retranscrit dans la première colonne du tableau XVI les quantités d'hydroxyles superficiels présents sur le gel à 400°C et obtenus par les expériences de deutération du chapitre III. Ces valeurs $N'(\text{OH}, 400)$ sont variables pour un gel ayant subi une déshydratation de 8 heures à 400°C mais on a vu qu'après 1 heure de traitement thermique, le nombre des groupements OH superficiels reste constant ; on peut donc le comparer aux indications données par les colonnes 2, 3 et 4.

On constate que les gels M' et D sont le siège à 200°C d'une migration des hydroxyles internes. En effet les valeurs obtenues après un séjour à 200°C du gel déshydraté à 400°C montrent un excédent d'hydroxyles superficiels.

Pour vérifier cette migration nous avons repris avec un gel dégazé 8 heures à 400°C , des essais complémentaires aux températures de 25, 150, 200, et 300°C , nous avons calculé le rapport des vitesses moyennes de diffusion à 400°C et à $T^{\circ}\text{C}$, pour les mêmes durées d'expériences. Pour le gel à 400°C le calcul de la vitesse moyenne V_{400} est fait entre 8 et 20 heures, 20 et 32 heures, 32 et 56 heures ; pour le gel qui subit, après 8 heures à 400°C , le traitement à $T^{\circ}\text{C}$ on détermine V_T pour un séjour de 0 à 12 heures à $T^{\circ}\text{C}$, de 12 à 24 heures et de 24 à 48 heures de façon à pouvoir rendre possible les comparaisons. Les résultats qui sont consignés dans le tableau XVII sont pratiquement indépendants de l'échantillon étudié, donc de la porosité préexistante dans le gel vierge.

Durée de séjour à T° C	entre 0 et 12 heures	entre 12 et 24 heures	entre 24 et 48 heures
T = 25° C	~ 0	~ 0	~ 0
T = 150° C	0,1	~ 0	~ 0
T = 200° C	0,4	0,3	0,1
T = 300° C	0,6	0,3	0,2

Tableau XVII : Rapports des vitesses moyennes $\frac{VT}{V_{400}}$ pour différentes valeurs de T° C

c) Discussion

Il ressort de l'examen du tableau XVII que ce phénomène n'est pas facilement décelable pour T° C inférieur à 200° C. Il semble alors que la vitesse du phénomène soit extrêmement lente et que la deutération ne permette pas d'apprécier cette migration. Lorsque la température T se rapproche de la température de déshydratation primaire il apparaît que le processus est de plus en plus rapide en particulier pour les premières heures de la stabilisation à T° C.

Cette constatation donne à penser qu'une certaine proportion d'hydroxyles internes se condensent rapidement pour donner des molécules H₂O à 400° C mais que le processus d'élimination de ces molécules à travers la structure du solide est lente. Cette élimination peut

se poursuivre à une vitesse encore plus lente si on abaisse la température de l'échantillon. Cette interprétation permet d'expliquer l'évolution des valeurs des rapports $\frac{VT}{V_{400}}$: en dessous de 200° C la diffusion de ces molécules H₂O est extrêmement lente.

Par ailleurs si T est voisin de 400° C on ne peut trouver un rapport proche de 1 pour $\frac{VT}{V_{400}}$ car certaines molécules H₂O peuvent être fixées par des sites internes déshydratés à 400° C et donc réactifs vis-à-vis de H₂O. Ceci explique qu'à 300° C les rapports trouvés soient au maximum égaux à 0,6.

Il est également possible d'interpréter le phénomène en invoquant un réarrangement indispensable des tétraèdres SiO₄ avant la condensation de deux silanols internes. Ce dernier ne serait possible que lorsque la température du gel est supérieure à 200° C et sa vitesse serait relativement lente jusqu'à 600° C. Ainsi mis à part le mécanisme de diffusion des molécules d'eau dans le solide ce serait surtout le processus de condensation des silanols qui ralentirait la désorption de l'eau interne.

Il est par conséquent utile pour conclure de connaître le mode de liaison de l'eau interne au solide : inclusion moléculaire ou silanols.

L'étude du mécanisme de son élimination par microcalorimétrie et des considérations de structures peuvent nous apporter des renseignements utiles sur la position et la nature de l'eau interne au sein du gel.

III - LA NATURE DE L'EAU INTERNE

Nous avons abordé l'étude de ce problème en comparant le pourcentage d'eau interne de nos échantillons à celui des siliciums internes calculé en assimilant le solide à une plaque compacte de forme parallépipédique. Nous avons par ailleurs conduit des expériences de microcalorimétrie relative à la diffusion de l'eau interne, associées à l'interprétation des résultats des déshydratations "longue durée", elles peuvent fournir des indications sur la nature de l'eau de constitution interne des gels de silice.

A - Essai d'interprétation par le calcul de la proportion des Si internes

Pour essayer de déterminer un ordre de grandeur de la proportion des atomes de silicium internes et superficiels on peut assimiler 1 gramme de gel d'aire spécifique S à une plaque parallépipédique d'épaisseur h et de surface $S/2$ pour chacune des faces. Le calcul de h est très facile à partir de la densité du gel, on prend $d = 2,2$ (71) on peut écrire :

$$h \times \frac{S}{2} \times 10^4 = \frac{1}{2,2}$$

$$\text{soit } h = \frac{10^{-4}}{1,1 \times S} \quad \begin{array}{l} h \text{ en cm} \\ S \text{ en m}^2 \end{array}$$

Dans le tableau XVIII nous avons consigné les valeurs de h

obtenues pour différents échantillons déshydratés à 150° C pendant 8 heures :

Echantillons	Surface S en m ² à 150° C	1,1 S	h en Å
Gel D	760	840	12
Gel M'	360	400	25
Aérogel E'	300	330	29
Aérosil	190	210	47

Tableau XVIII

Il est évident que l'assimilation d'un gramme de gel à une telle plaque d'épaisseur h est une vue de l'esprit mais elle permet cependant de se faire une idée du nombre possible des siliciums internes par rapport au nombre des siliciums superficiels. La comparaison du nombre des siliciums internes et des OH internes peut par exemple permettre de rejeter l'hypothèse que chaque OH interne est un silanol et donc confirmer l'existence d'eau moléculaire interne à l'état d'inclusions.

On peut considérer le gel de silice comme un enchainement de tétraèdres SiO₄ avec en surface certaines liaisons Si-O-Si remplacées par des silanols Si-OH. On ne peut définir une structure répétitive simple mais la particule constitutive élémentaire est le té-

tétraèdre SiO_4 . Celui-ci occupe un volume équivalent à une sphère de 3,5 Å de diamètre (70, 72).

Si on admet un empilement très compact de ces tétraèdres on peut obtenir un arrangement comparable à la structure de la bétatridymite par exemple (72). Dans le cas d'une épaisseur de 12 Å, l'échantillon D, on compte alors 1 tétraèdre interne pour 4 tétraèdres superficiels comportant ou non des silanols de surface (figure 27). En admettant que les possibilités de supporter un OH sont les mêmes pour les deux catégories d'atomes de silicium on calcule que 1 silicium sur 5 peut porter un OH interne : la proportion des hydroxyles internes pouvant se trouver sous forme de groupements silanols est donc au maximum de 20 %.

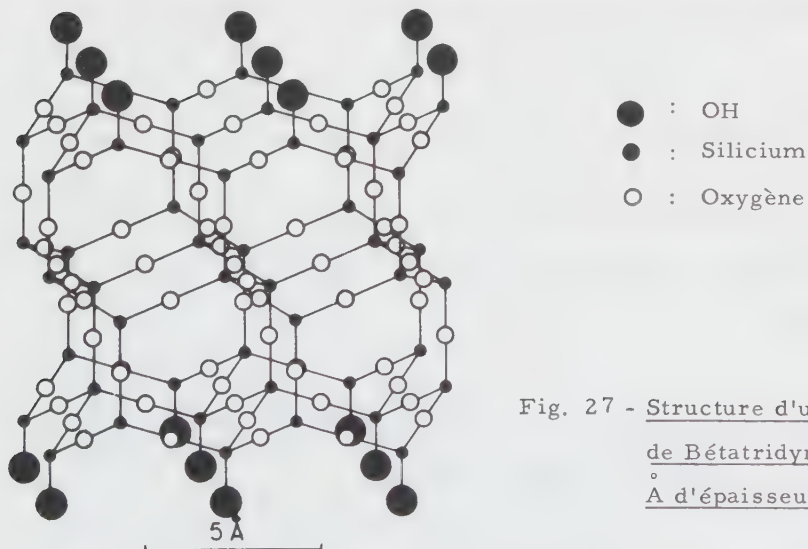


Fig. 27 - Structure d'une plaque
de Bétatridymite de 12
Å d'épaisseur.

Ce pourcentage est surement surévalué car les atomes de silicium internes doivent assurer la cohésion du solide donc la probabilité d'avoir 2 OH internes gémellaires est surement très faible alors qu'un silicium de surface peut porter deux hydroxyles OH (73). En donnant aux premiers la même capacité de participer à un groupement silanol qu'aux seconds on s'assure une grande marge de sécurité dans notre raisonnement.

Celui-ci consiste à comparer ce pourcentage calculé d'eau interne avec celui que nous donnent les résultats de la deutération. Dans le tableau XVIII', nous avons rassemblé les résultats comparés à 150° C pour nos différents échantillons :

Echantillons	Résultat deutération	% Calculé
	$\frac{\text{OH int}}{\text{OH int} + \text{OH sup}} \%$	$\frac{\text{Si int}}{\text{Si int} + \text{Si sup}}$
Gel D	28 %	20 %
Gel M'	35 %	60 %
Aérogel E	51 %	61 %
Aérosil	33 %	80 %

Tableau XVIII' : Pourcentage d'atomes de Silicium internes comparé
à celui des silanols internes.

La température de 150° C a été choisie car l'eau physiquement adsorbée est alors totalement éliminée.

On constate, à la lecture du tableau XVIII' que seul le cas de l'échantillon D paraît être probant : l'eau interne ne peut pas exister exclusivement sous forme de silanols internes ; il est nécessaire d'admettre la présence d'inclusions d'eau moléculaire au sein de la matière.

En ce qui concerne les trois autres échantillons, il est possible que toute l'eau interne soit sous la forme de silanols sans que l'on puisse affirmer qu'il en est ainsi. Cependant le cas de l'Aérogel est limite car l'hypothèse de la même capacité de rétention des OH par un Si superficiel et un Si interne conduit à une majoration importante du pourcentage calculé. En fait un Si de surface peut compter deux hydroxyles alors qu'il semble qu'un atome de silicium interne ne puisse en retenir qu'un (74) (nombre de coordination au moins égal à 3 pour assurer la cohésion du solide). Les possibilités comparées des deux catégories de silicium seraient donc dans le rapport 1/2 et il serait possible de réduire de moitié le pourcentage calculé. Pour l'Aérogel on trouve alors une différence importante entre les sites internes susceptibles de fixer les hydroxyles 30 % comparé au pourcentage des OH internes à 51 %, mais on ne peut en déduire la nature exacte de l'eau interne.

B - Etude microcalorimétrique

Les résultats précédents ne conduisent qu'à des conclusions partielles : les considérations de structure ne permettent en effet de démontrer la présence d'eau moléculaire interne que pour le gel D. Il était donc nécessaire d'acquérir un certain nombre de renseignements

complémentaires. C'est pourquoi nous avons procédé à une double étude : la mesure des chaleurs de diffusion à 150° C de l'eau interne et l'analyse des expériences de déshydratation de très longue durée à 150° C.

Les essais ont été effectués à 150° C pour deux raisons :

- le microcalorimètre peut être utilisé sans difficulté.
- la diffusion de l'eau interne est importante et des expériences de déshydratation de longue durée (200 à 300 heures) ont été conduites à cette température.

Le mode opératoire adopté pour tracer les thermogrammes de la diffusion de l'eau interne à 150° C est très simple. On introduit 1 gramme de gel dans la cellule laboratoire du microcalorimètre qui est maintenue à 150° C. Cette prise d'essai est soumise à un vide dynamique de 10^{-4} mm de mercure pendant 10 heures, puis le thermogramme est pris à partir de 10 heures en maintenant le vide sur l'échantillon.

La déviation obtenue sur l'enregistreur est insensiblement décroissante et indique une chaleur négative de désorption. Par ailleurs les courbes cinétiques de déshydratation à 150° C nous donnent le débit d'eau interne désorbée. On peut donc calculer facilement la chaleur de désorption en kcal/mole. En poursuivant ces expériences de calorimétrie dans le temps et en comparant les thermogrammes à 150° C et les isothermes de déshydratation à 150° C on constate que les chaleurs brutes de désorption mises en jeu lors de la diffusion de l'eau interne sont comprises entre -16 et -20 kcal/mole H₂O

quel que soit l'échantillon étudié. Les valeurs des chaleurs brutes moyennes de désorption en fonction de la durée du traitement thermique à 150° C sont reportées dans le tableau XIX. Nous avons consigné dans ce tableau, les résultats du chapitre III concernant la déshydratation à 150° C (débit moyen en mg H₂O/h).

L'interprétation des résultats du tableau XIX conduit à une représentation homogène des énergies des sites de désorption de l'eau de constitution interne à 150° C. Les chaleurs de désorption nettes (chaleur moyennes - 10 kcal/mole) varient de -6 kcal/mole H₂O à -11 kcal/mole H₂O. On est donc conduit à penser que cette eau interne qui diffuse vers la surface à 150° C est retenue au sein du solide à l'état d'inclusion d'eau moléculaire. En effet l'ordre de grandeur des chaleurs mises en jeu implique la rupture d'une ou deux liaisons hydrogènes par molécule.

Echantillon	Jusqu'à 10 h		Entre 10 et 30 h		Entre 30 et 60h		Entre 60, 100h	
	Débit moyen mgH ₂ O/h H ₂ O int	Chaleur moyenne kcal/mole	Débit moyen mgH ₂ O/h H ₂ O int	Chaleur moyenne kcal/mole	Débit moyen mgH ₂ O/h H ₂ O int	Chaleur moyenne kcal/mole	Débit moyen mgH ₂ O/h H ₂ O int	Chaleur moyenne kcal/mole
D	0,40	-20	0,06	-20	0,04	-20	0,02	-16
M'	0,15	-20	0,04	-18	0,03	-16	0,02	-16
Aérogel E'	0,12	-21	0,03	-18	0,02	-18	0,01	-16

pour 1 g Si O₂

Tableau XIX : Chaleurs moyennes et débits de désorption de l'eau interne à 150° C pour les échantillons D, M' et E'

Si on poursuit la déshydratation sous vide à 150° C pendant 200 à 300 heures jusqu'à ce que le départ de l'eau interne ne soit plus mesurable à cause de la vitesse de désorption qui tend vers zéro, on constate que : le gel D perd 10 mg d'eau interne/g soit 48 % du total des H₂O internes, le gel M' 5,5 mg H₂O soit 45 % et l'Aérogel E' 3,3 mg soit 15 %. On a donc une méthode d'estimation de l'eau interne présente sous forme moléculaire dans le gel.

L'aérosil ne donne lieu à 150° C qu'à très faible diffusion d'eau interne, il contient à cette température 30 % d'eau inaccessible mais on peut évaluer à moins de 5 % la proportion d'eau interne moléculaire.

Ces pourcentages recourent les déductions résultant du calcul des atomes de silicium internes et constituent des évaluations approximatives de la proportion de molécules H₂O internes à l'état d'inclusions, car au delà de 150° C il ne subsiste que très peu de molécules d'eau dans le gel (7).

Dans le gel D il n'y a que 20 % du total de l'eau de constitution qui soit inaccessible et plus de 48 % de cette eau interne est à l'état d'inclusion H₂O ce qui correspond au faible pourcentage calculé d'atomes de silicium non superficiels; par contre l'Aérogel E' possède une grande proportion d'atomes de Silicium internes, environ 80 % de l'eau interne se trouve sous forme Si - OH.

Nous voyons, en conclusion, combien il est difficile de déterminer la nature de l'eau interne. Cependant la microcalorimétrie alliée à la thermogravimétrie et à la deutération permet d'apporter quel-

ques précisions. De l'ensemble des résultats obtenus il ressort que la diffusion de l'eau interne sous l'action de la température met en jeu deux espèces de groupements de nature différente. L'eau moléculaire retenue au sein du solide par l'équivalent de deux liaisons hydrogènes doit être présente sous forme d'inclusions dans les cavités de très faibles dimensions, tapissées d'hydroxyles. Des groupes silanols fixées sur des atomes de silicium à l'intérieur de la masse du gel ne sont éliminés qu'à des températures supérieures à 200° C. Selon les échantillons étudiés les estimations des proportions relatives de ces deux catégories d'eau interne sont différentes :

- les Xérogels contiennent jusqu'à 50 % d'eau interne à l'état d'inclusion.
- les Aérogels beaucoup moins : environ 15 %
- l'Aérosil moins de 5 %

Nous pensons que la migration de ces molécules H_2O doit créer dans la texture du gel une microporosité accessible à des molécules de diamètre égal ou inférieur à celui de l'eau ($3,15 \text{ \AA}$) et inaccessible aux autres. Le phénomène de la réhydratation doit donc permettre de vérifier une telle interprétation, c'est pourquoi nous allons aborder maintenant l'étude de l'action de la vapeur d'eau sur les gels de silice.

CHAPITRE V

ETUDE DE LA REHYDRATATION

I - INTRODUCTION

La nature des groupements superficiels des gels de silice et leurs interactions avec des adsorbants variés ont donné lieu à de nombreux travaux (7, 10, 28, 75, 76, 77, 78). Les résultats de ces études ont permis de mettre en lumière les rôles respectifs des différents groupements présents à la surface des gels: hydroxyles libres, hydroxyles liés, eau moléculaire retenue par liaison hydrogène, "doubles ponts" oxygène. Mais dans l'ensemble peu d'auteurs (11, 54) ont utilisé l'eau en tant que réactif destiné à préciser les propriétés superficelles des gels.

Cependant l'étude de la fixation de l'eau est susceptible de préciser les propriétés des silices poreuses, en y associant, en particulier, la connaissance des énergies d'adsorption de la vapeur d'eau. Aussi avons-nous poursuivi ce travail en utilisant, d'une part la thermogravimétrie et la deutération, d'autre part la microcalorimétrie.

II - Etude de la réhydratation par thermogravimétrie et par deutération

Elle consiste essentiellement à déterminer les quantités d'eau

fixées en fonction de la température de prétraitement du gel afin de vérifier la réversibilité du cycle "déshydratation - réhydratation". Nous avons également étudié l'influence de la température et du temps de contact vapeur d'eau-solide. Des résultats expérimentaux de cinétique de désorption à différentes température de l'eau de réhydratation, ont été comparés à ceux obtenus lors de la déshydratation primaire des gels.

A - Evaluation des quantités d'eau fixées à 25° C sur des échantillons déshydratés à T° C.

1°) Mode opératoire

La prise d'essai, 1 g environ, est tout d'abord déshydratée pendant des temps qui peuvent varier de 8 à 100 heures, sous un vide dynamique de 10^{-4} mm de mercure, à des températures T comprises entre 150 et 800° C.

Les échantillons ainsi préparés sont soumis à l'action de la vapeur d'eau à 25° C pendant 48 heures. L'échantillon est à nouveau dégazé sous vide pendant 8 heures à 100° C pour avoir une température de référence.

On procède alors à une deuxième déshydratation pendant 8 heures en chauffant le solide de 100 à T° C, température initiale de dégazage, en condensant à -196° C l'eau qui se dégage.

La quantité d'eau ainsi recueillie, de 100 à T° C, est dosée volumétriquement par la méthode utilisée au chapitre III.

Nous avons vérifié qu'une durée de réhydratation de 48 heures est suffisante pour que, dans tous les cas, la réaction soit complète.

2°) Résultats

Nous avons calculé, pour chaque température T de déshydratation initiale, les quantités d'eau du gel réhydraté qui s'éliminent entre 100°C et $T^{\circ}\text{C}$ au cours du deuxième traitement thermique. Soit X' (H_2O , $100 - T$), ce nombre ramené à l'unité de masse du solide. La comparaison de X' (H_2O , $100 - T$) et des quantités d'eau interne et superficielle X (H_2O , $100 - T$) perdues au cours de la première déshydratation de 8 heures entre 100 et $T^{\circ}\text{C}$ (cf chapitre III) permet d'apprécier le caractère de réversibilité de la réhydratation à température ordinaire.

Dans le tableau XX nous avons consigné les résultats obtenus en fonction de la température T . Dans les valeurs de X (H_2O , $100 - T$) nous distinguons les hydroxyles superficiels et les hydroxyles internes car pour juger de la réversibilité de la réhydratation, il est intéressant de pouvoir comparer X' (H_2O , $100 - T$) à chacun de ces deux chiffres dont le total est X (H_2O , $100 - T$)

La comparaison des valeurs de X' (H_2O , $100 - T$) et X (H_2O , $100 - T$) montre que la réhydratation est toujours incomplète et que la différence est d'autant plus grande que la température T de dégazage initial est plus élevée. Cette constatation s'explique d'une part par la formation de ponts siloxanes non réactifs lorsque la déshydratation primaire est effectuée à haute température et d'autre part par l'impossibilité de réhydrater les silanols internes condensés

	T° C	150	200	300	400	500	600	700	800
Gel M'	X'(H ₂ O, 100-T)	0,09	0,23	0,55	0,90	0,85	0,70	0,60	0,55
	superficiels	0,03	0,05	0,30	0,50	0,70	0,85	1,00	1,10
	X(H ₂ O, 100-T)								
	internes	0,08	0,25	0,47	0,50	0,65	0,70	0,70	0,70
	X(H ₂ O, 100-T) TOTAL	0,11	0,30	0,77	1,00	1,35	1,55	1,70	1,80

Gel D	X'(H ₂ O, 100-T)	0,23	0,55	1,15	1,65	1,55	1,20	1,15	1,10
	superficiels	0,05	0,15	0,75	1,30	1,80	2,10	2,30	2,40
	X(H ₂ O, 100-T)								
	internes	0,25	0,40	0,65	1,00	1,07	1,10	1,15	1,15
	X(H ₂ O, 100-T) TOTAL	0,30	0,55	1,40	2,30	2,87	3,20	2,45	3,55

Gel E'	X'(H ₂ O, 100-T)	0,10	0,20	0,50	0,75	0,80	0,90	0,75	0,60
	superficiels	0,02	0,07	0,25	0,40	0,55	0,65	0,80	1,00
	X(H ₂ O, 100-T)								
	internes	0,08	0,10	0,25	0,55	0,80	1,05	1,20	1,25
	X(H ₂ O, 100-T) TOTAL	0,10	0,17	0,50	0,95	1,35	1,70	2,00	2,25

en millimole H₂O/g SiO₂

Tableau XX

lorsque la température du traitement thermique T est supérieure à 200° C.

Pour juger des caractéristiques et de la réversibilité de la réhydratation, il est intéressant de pouvoir comparer le nombre d'hydroxyles réhydratés à celui des hydroxyles initialement superficiels. Dans le tableau XX, nous avons distingué les quantités d'eau superficielle et interne. On constate que jusqu'à 600° C pour les gels M' et D, $X' (H_2O, 100 - T)$ est supérieur au nombre des hydroxyles de surface éliminés entre 100 et T° C par le traitement thermique initial. On peut donc penser qu'il y a régénération des sites de fixation de l'eau interne mais par deutération on vérifie que le total de l'eau de réhydratation est accessible à l'eau lourde. Pour interpréter cette particularité on doit supposer que de l'eau moléculaire d'inclusion ayant diffusé au cours du traitement thermique initial, peut être remplacée par de l'eau de réhydratation. Celle-ci reste accessible à la vapeur d'eau lourde par l'intermédiaire de la porosité créée par la déshydratation initiale.

Un tel résultat conduit naturellement à penser qu'un gel ayant perdu, à 200° C par exemple, toute l'eau interne possible, doit avoir des capacités de réhydratation plus importantes à température ambiante. Pour vérifier cette hypothèse, nous adoptons le même mode opératoire que précédemment mais simplement la déshydratation primaire est prolongée pendant 235 heures et la déshydratation finale dure 100 heures. Effectivement, on constate que les possibilités de réhydratation consécutive à cette déshydratation primaire de longue durée sont notablement accrues. Les quantités réhydratées passent :

entre 100 et 200° C $\left\{ \begin{array}{l} \text{pour le Gel M' de 0,23 à 0,35 millimole H}_2\text{O/g} \\ \text{pour le Gel D de 0,55 à 0,85 millimole H}_2\text{O/g} \end{array} \right.$

Le gel E' qui ne possède que peu d'eau moléculaire à l'état d'inclusion (15 %) ne permet pas de mettre en évidence des différences significatives lorsque la déshydratation primaire à 200° C est très longue.

B - Réhydratation à 100° C en présence de vapeur d'eau à la pression de vapeur saturante du liquide à 25° C.

Lorsque la réhydratation est opérée à 100° C sous pression de vapeur saturante du liquide à 25° C les quantités d'eau retenues sur le gel à cette température sont largement inférieures à celles qui existent à 100° C sur un gel réhydraté à température ordinaire.

Pour 48 heures de contact entre la vapeur d'eau et le solide nous donnons dans le tableau XXI les résultats obtenus dans les deux cas d'une température de réhydratation de 25 ou de 100° C.

Nous avons calculé pour chaque température de déshydratation préalable T, la quantité totale d'eau qui part entre 100 et T° C après une réhydratation de 48 heures à T' (T' = 25° C ou T' = 100° C), soient X' (H₂O, T', 100 - T) en millimoles H₂O par gramme de gel.

Les gels réhydratés à 100° C perdent relativement peu d'eau

	T° C	200° C	400° C	500° C	800° C
Gel D	X'(H ₂ O, 100, 100-T)	0,25	1,30	0,85	0,45
	X'(H ₂ O, 25, 100-T)	0,55	1,65	1,20	0,75
Gel M'	X'(H ₂ O, 100, 100-T)	0,1	0,60	0,75	0,40
	X'(H ₂ O, 25, 100-T)	0,23	0,80	0,90	0,52

en millimoles H₂O/g

Tableau XXI: Quantités d'eau fixées à 25 et 100° C et désorbées de

100 à T° C

entre 100 et 200° C par rapport à ceux qui sont réhydratés à 25° C. Il semble donc qu'à 100° C la réhydratation sous forme de molécules H₂O retenues par liaison hydrogène soit moins facile ; par contre il apparaît que les deux modes de réhydratation à 25 et 100° C donnent des résultats comparables en ce qui concernent la fixation des molécules d'eau sur les "doubles ponts oxygène" (7). Si l'on compare les quantités d'eau fixées à T' = 25° C ou T' = 100° C, après quarante huit heures de réhydratation, qui désorbent de 200 à T° C

X' (H₂O, T', 200 - T) en millimole H₂O par gramme de gel , on constate en effet que les résultats sont sensiblement concordants (tableau XXII).

	T° C	400° C	600° C	800° C
Gel D	X'(H ₂ O, 100, 200 - T)	1,05	0,60	0,20
	X'(H ₂ O, 25, 200 - T)	1,10	0,65	0,20
Gel M'	X'(H ₂ O, 100, 200 - T)	0,55	0,65	0,30
	X'(H ₂ O, 25, 200 - T)	0,50	0,70	0,30

en millimole H₂O/g SiO₂

Tableau XXII : Quantités d'eau désorbées entre 200 et T° C pour des échantillons réhydratés à 100 ou 25° C

Il est intéressant de poursuivre la comparaison entre le comportement de l'eau de constitution d'un échantillon vierge et d'un échantillon réhydraté, en utilisant des résultats de cinétique de désorption.

C - Cinétique de désorption des gels réhydratés

Les courbes cinétiques de désorption de l'eau réhydratée peuvent être comparées à celles des gels vierges. Elles sont obtenues grâce au mode opératoire que nous avons décrit dans le chapitre III. Nous avons tracé sur la figure 28, les graphiques représentant l'évolution de la perte de poids de gels, préalablement déshydratés à T° C et réhydratés à 25° C, lors d'une deuxième déshydratation à une température indiquée sur les graphiques.

On constate que les phénomènes de diffusion de l'eau éliminée

sont différents pour un gel réhydraté. En effet la diffusion lente de l'eau de réhydratation intervient seulement pour des températures inférieures ou égales à 150°C , par contre elle n'existe plus pour des températures supérieures à 200°C (figure 28).

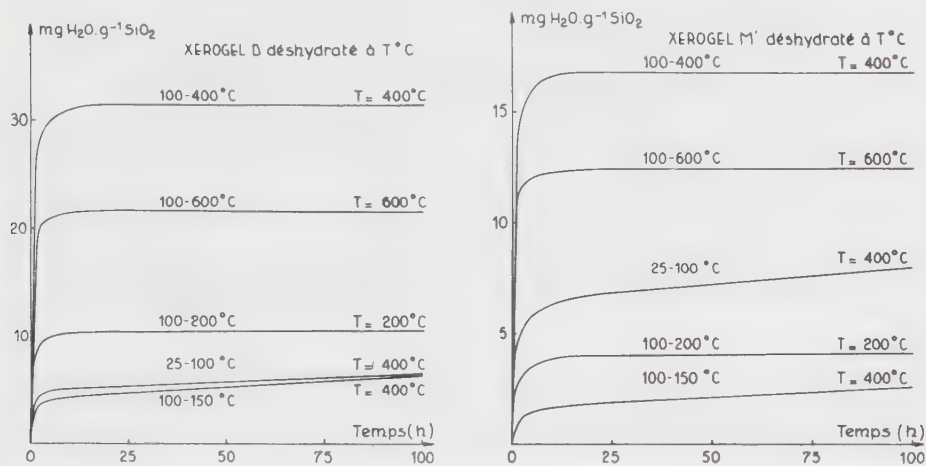


Fig. 28 - Cinétique de déshydratation des échantillons réhydratés à 25°C et préalablement déshydraté 8 heures à $T^{\circ}\text{C}$

Cette diffusion semble confirmer la régénération à température ordinaire des inclusions d'eau moléculaire existant dans le gel vierge. Mais dans ce cas les molécules d'eau qui sont éliminées peuvent se désorber plus facilement (en particulier à des températures supérieures à 150°C) car la porosité correspondante existe dans le gel depuis la première désorption de cette eau d'inclusion.

La microcalorimétrie qui donne les énergies de fixation, doit permettre de distinguer les différentes formes d'eau de réhydratation des silices poreuses.

III - ETUDE MICROCALORIMETRIQUE DE LA REHYDRATATION

Le microcalorimètre de TIAN - CALVET convient bien pour étudier la chimisorption et la physisorption de l'eau sur les silices poreuses. De nombreux auteurs s'appuyant sur des expériences d'adsorption et de spectrométrie infrarouge, admettent qu'il existe deux types de sites d'adsorption sur les gels : les hydroxyles des silanols et les "doubles ponts oxygène" (7, 29, 79, 80, 81, 82). Cependant la distinction des quantités d'eau retenues sur le gel par liaison hydrogène et d'eau chimisorbée est très difficile par infrarouge (68).

La détermination directe des chaleurs de réhydratation devrait permettre une différenciation plus facile.

1°) Mode opératoire

Le microcalorimètre CALVET est associé à un appareil permettant la mesure volumétrique de faibles quantités d'eau. Celui-ci est schématiquement représenté sur la figure 29. L'échantillon, taré dans la cellule A en silice, est tout d'abord dégazé pendant 8 heures sous un vide de 10^{-4} mm de mercure.

Après refroidissement, la cellule A, maintenue sous vide, et la cellule témoin sont mises en place dans le calorimètre. Après avoir fait un vide de 10^{-4} mm de mercure dans l'appareil, une première fraction de vapeur d'eau connue (en général 1 000 à 2 000 mm³ H₂O TPN/g) et stockée préalablement dans la cellule C est introduite dans l'ensemble de l'appareil et vient directement

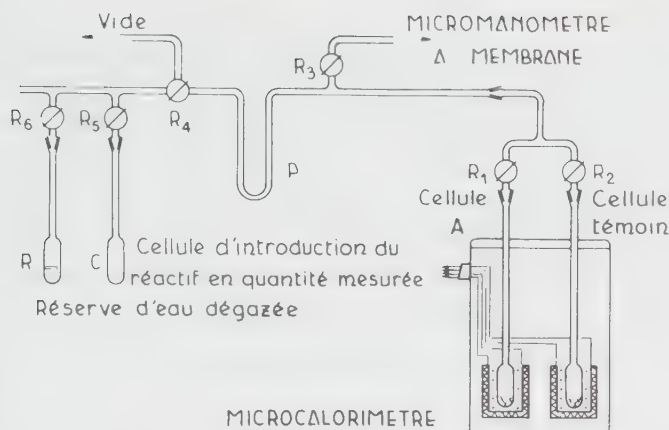


Fig. 29 - Schéma du montage de mesure des chaleurs d'adsorption de l'eau sur les gels

au contact du gel : R_4 et R_3 sont fermés, R_5 , R_1 et R_2 sont ouverts. L'effet thermique correspondant est enregistré. Le zéro expérimental du galvanomètre a été enregistré, au préalable, pendant au moins une heure. Lorsque le spot revient au zéro initial, on ferme le robinet R_1 et on ouvre R_3 de façon à mesurer la quantité d'eau résiduelle à l'extérieur de la cellule A grâce au micromanomètre et selon le processus défini au chapitre III. On connaît le rapport des volumes de l'ensemble de l'appareil et de la cellule A et on déduit d'une mesure de pression la quantité de vapeur d'eau ayant réagi.

La physisorption est distinguée de la chimisorption par son caractère réversible. C'est pourquoi après cette première adsorption on ouvre R_1 et on condense dans le piège P à la température de l'air liquide la vapeur d'eau contenue dans l'appareil. Si le premier incrément adsorbé a donné lieu à une chimisorption seule, aucun effet

thermique ne se produit. Si au contraire, une partie de cet incrément a été physisorbée, un effet thermique négatif est enregistré par le calorimètre. Lorsque le spot du galvanomètre est revenu à la ligne de base, on ferme R_1 , on détend l'ensemble de l'eau contenue dans le piège P et on mesure, avant de l'évacuer, l'eau recueillie grâce au microcannomètre à membrane. Cette mesure nous donne la quantité d'eau réversiblement physisorbée compte tenu des variations de pressions. Lorsque la réhydratation est réversible les thermogrammes adsorption - désorption sont symétriques par rapport à la ligne de base.

Une nouvelle introduction de vapeur d'eau, faite en suivant un processus identique, a pour effet d'augmenter la quantité chimisorbée par le solide jusqu'à disparition de tous les sites de chimisorption. Lorsque l'on est sûr de n'avoir plus que de la physisorption on ne condense plus la phase adsorbée mais l'on augmente les quantités physisorbées par introductions successives d'incréments d'eau jusqu'à saturation.

Les quantités de gaz fixées sont converties en millimoles H_2O et fournissent les abscisses des courbes de chaleurs différentielles tandis que les quantités de chaleur ramenées à une mole de gaz adsorbé constituent les ordonnées.

2°) Calcul des corrections à appliquer dans le cas de l'utilisation du microcalorimètre à une température supérieure à 30° C

Lorsque la température du contact gaz - solide dans le micro-

calorimètre est supérieure à la température ambiante thermostatée, il est nécessaire de calculer dans chaque cas la chaleur cédée par l'appareil au gaz adsorbé qui se réchauffe de la température ambiante T_0 jusqu'à la température des cellules T . Soit q cette chaleur parasite qu'il faut ajouter à la valeur trouvée sur le thermogramme pour obtenir la chaleur brute d'adsorption correspondant à un incrément adsorbé de m moles d'eau. On a :

$$q = m C_p \Delta T$$

avec $\Delta T = T - T_0$

C_p : chaleur spécifique de l'eau

En ce qui concerne la chaleur spécifique, il faudrait en toute rigueur tenir compte de la variation de C_p entre T_0 et T °C et intégrer dans cet intervalle, mais q n'étant en fait qu'un terme correctif petit par rapport à la chaleur d'adsorption, nous avons pris 1 comme valeur moyenne de C_p entre 30 et 150° C.

Les exemples ci-dessous montrent l'ordre de grandeur de la correction ainsi effectuée lorsque le microcalorimètre est utilisé à 150° C :

- $T_0 = 30^\circ$
- Quantité d'eau adsorbée par gramme de gel : 2 cm^3 à l'état gazeux soit $1,68 \cdot 10^{-3}$ gramme
- Quantité de chaleur mesurée : 1 calorie correspondante à l'adsorption de 2 cm^3 de vapeur d'eau
- $T = 150^\circ \text{ C}$
- $q = 1,68 \cdot 10^{-3} \times 120 = 0,020$ calorie

On voit que cette chaleur parasite dans le cas le plus défavorable est petite, de l'ordre de 2 %, mais non négligeable. Dans tous les cas les résultats sont donnés en tenant compte de q.

3°) Précision des mesures

L'erreur commise sur la détermination des chaleurs d'adsorption (en cal/mole) dépend de deux facteurs : la précision des mesures des aires S des thermogrammes enregistrés et celle des volumes adsorbés correspondants V.

Si Q est la chaleur d'adsorption en cal/mole on a :

$$Q = \frac{S \times 22,4 \cdot 10^6}{V \text{ (mm}^3\text{)}} \quad \text{cal/mole}$$

S en calories

L'erreur relative maximum due à l'emploi du micromanomètre à membrane est de l'ordre de 1 % pour les volumes de vapeur d'eau compris entre 500 mm³ et 1 000 mm³. Compte tenu de la valeur moyenne de S voisine de 1 calorie, l'erreur relative sur S est

$$\Delta S/S = 4 \% \quad \text{avec le planimètre utilisé.}$$

L'erreur relative maximum sur Q est donc :

$$\frac{\Delta Q}{Q} = \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta V}{V} = 5 \%$$

4°) Résultats

a) Lorsque la température de déshydratation préalable de l'échantillon est inférieure à 120° C, on n'observe pas de chimisorption de l'eau : le premier incrément de réactif est entièrement physisorbé, sa désorption sous vide est totale. Ce fait confirme le domaine d'existence de l'eau d'adsorption physique que nous avons définie au chapitre. II.

Sur la figure 30, nous avons reproduit les thermogrammes obtenus pour les deux premiers incréments d'adsorption avec le gel M' déshydraté 5 heures à 70° C, le microcalorimètre étant maintenu à 70° C. La surface S_1 du pic correspondant à l'adsorption est égale à celle S_2 du pic de désorption.

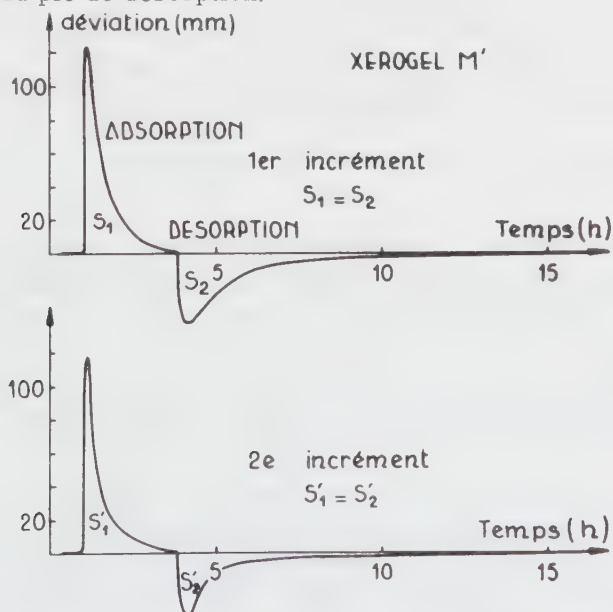


Fig. 30 - Thermogramme de l'adsorption à 70° C de la vapeur d'eau sur le gel M' déshydraté 5 heures à 70° C.

Il faut noter que lorsque la température du microcalorimètre est maintenue à 30° C les temps d'équilibre de la désorption en particulier sont de l'ordre de plusieurs heures (jusqu'à 12 heures pour un incrément de 0,5 mg d'eau sur le gel D par exemple). Si on élève la température à laquelle est effectuée la réhydratation, la désorption est plus rapide (4 heures à 100° C pour le gel D), la précision des mesures de chaleur de physisorption est alors meilleure car les fluctuations éventuelles de la ligne de base sont négligeables.

La chaleur de physisorption des premiers incréments est de l'ordre de 18 à 20 kcal/mole, la chaleur nette est donc comprise entre 8 et 10 kcal/mole (puisque pour l'eau, la chaleur de vaporisation est de 10 kcal/mole). On peut donc admettre que cette fixation d'eau met en jeu 1 ou 2 liaisons hydrogène par molécule d'eau adsorbée et qu'elle s'effectue sur les hydroxyles superficiels du gel, car une liaison hydrogène représente 6 kcal/mole environ.

b) Dans tous les cas où l'échantillon a subi une déshydratation à une température supérieure à 120° C, on met en évidence un phénomène irréversible de chimisorption de l'eau sur le gel (figure 31). On peut également observer si le premier incrément est important l'existence simultanée de la physisorption et de la chimisorption.

La quantité d'eau fixée irréversiblement augmente quand la température de dégazage préalable s'élève jusqu'à 600° C environ. Au-dessus de 600° C le phénomène de chimisorption diminue, pour disparaître pour une température de traitement de 1 100° C. Cette évolution correspond à la transformation des sites de chimisorption en siloxanes non réactifs (7)

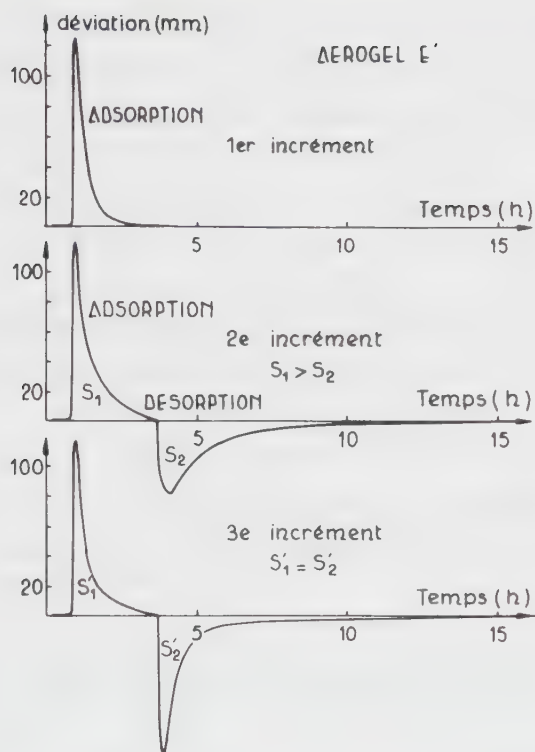
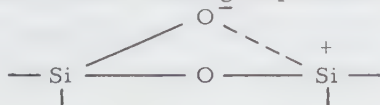


Fig. 31 - Thermogramme de l'adsorption à 70° C de la vapeur d'eau sur le gel E' déshydraté 8 heures à 400° C.

Nous pouvons distinguer deux types de chimisorption, en exploitant les résultats de la microcalorimétrie :

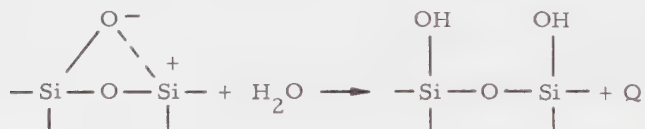
a) - La chimisorption de l'eau sur les échantillons déshydratés à une température T comprise entre 120 et 200° C ne peut s'expliquer par l'intervention des groupements :



qui n'existent à la surface du gel que pour T supérieur à 200° C (7). Effectivement on constate que la chaleur initiale de la chimisorption est alors de l'ordre de 28 kcal/mole quel que soit l'échantillon étudié, ce qui correspond à une chaleur nette d'adsorption de 18 kcal/mole. On peut alors admettre que la fixation de chaque molécule d'eau chimisorbée sur les silanols superficiels est assurée par 3 liaisons hydrogènes ou 2 liaisons hydrogènes "renforcées" (84). Ce mode de liaison expliquerait donc la présence sur le solide de molécules d'eau non dissociées jusqu'à des températures de 200 à 250° C (7, 83, 84).

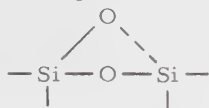
b) - Pour des températures de déshydratation supérieures à 200° C, les énergies Q de chimisorption sont plus élevées, de l'ordre de 40 à 45 kcal/mole.

Il semble alors que les "doubles ponts oxygène" subissent une réhydratation du type suivant :



La chaleur nette de chimisorption, compte tenu de la chaleur de liquéfaction de l'eau de 10 kcal/mole, est comprise pour nos échantillons entre 30 et 35 kcal/mole. Cette valeur représente l'énergie Q nécessaire à l'ouverture d'un "double-pont oxygène". Celle-ci varie avec la température de déshydratation T préalable du gel : elle passe de la valeur 35 kcal/mole entre 200 et 600° C à la valeur 30 kcal/mole pour T supérieure à 600° C. Il apparaît donc que les

doubles ponts résultant de la condensation de deux hydroxyles libres et éloignés (7) soient plus facilement réhydratés. On peut expliquer ce fait par la distance plus grande des deux siliciums du double pont et par la tension correspondante de la liaison :



Le simple examen des résultats ne permet pas, à lui seul, de préciser quelle proportion "de doubles ponts oxygène " présents à la surface du gel se trouve réhydratée par la vapeur d'eau. Pour répondre à cette question, et déterminer l'ensemble de la gamme des énergies des différents sites de chimisorption et de physisorption, il est nécessaire de tracer les courbes de chaleurs différentielles d'adsorption de l'eau sur les silices poreuses.

5°) Courbes des chaleurs différentielles d'adsorption

L'étude précédente a montré qu'il existe plusieurs catégories de sites d'adsorption de l'eau sur les silices poreuses. Il est intéressant de calculer le nombre de sites de chimisorption aux différentes températures de traitement du gel. Pour ce faire, nous avons tracé les courbes de chaleurs différentielles d'adsorption de la vapeur d'eau sur nos échantillons. Deux cas sont à distinguer selon la température de dégazage préalable des gels :

a) Physisorption seule : l'adsorption de l'eau sur un échantillon de silice poreuse déshydraté à une température inférieure à 120°C se traduit par une courbe de chaleur différentielle que nous avons représenté sur la figure 32. La chaleur différentielle diminue pro-

gressivement de 18 kcal/mole à 10 kcal/mole. La forme de ces courbes prouve que la répartition des énergies des sites de physisorption est uniforme et décroît de façon continue de 18 kcal/mole à 10 kcal/mole.

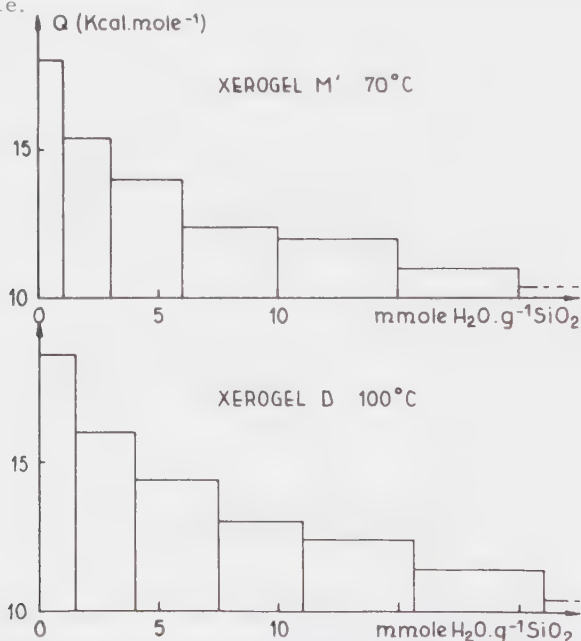


Fig. 32 - Courbe de chaleur différentielle de physisorption de l'eau sur les gels M', et D déshydratés 5 heures à 70 et 100° C

b) Lorsque le processus de chimisorption intervient (température de dégazage supérieure à 120° C), les courbes de chaleur différentielle de réhydratation Q présentent pour tous les échantillons une allure caractéristique et sont formées de deux parties (figure 33). Après les premières introductions d'eau, la chaleur différentielle décroît très rapidement et la majeure partie de l'adsorption se produit avec une vitesse faible et une chaleur peu élevée. La décrois-

sance de Q est d'autant plus rapide que la température du traitement thermique préalable est plus élevée (figure 34).

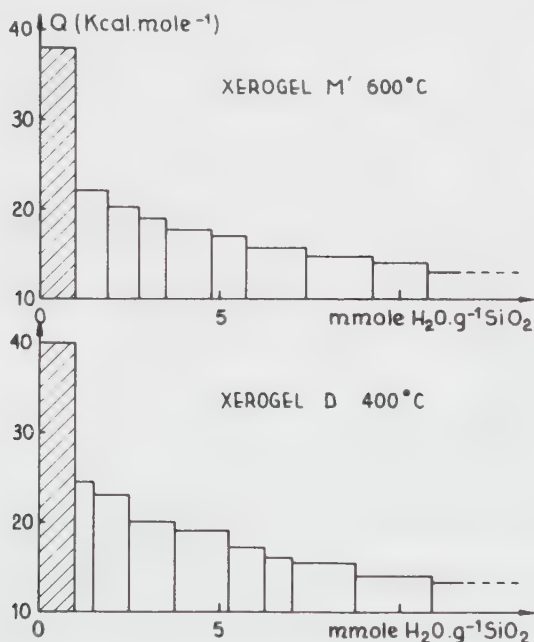


Fig. 33 - Courbes de chaleurs différentielles de l'adsorption de l'eau sur les gels M' et D déshydraté 8 heures à 600 et 400° C

Dans le tracé des courbes des figures 33 et 34, nous avons distingué la somme des quantités chimisorbées en les assimilant à un seul incrément (zone hachurée) des quantités physisorbées qui sont figurées incréments après incréments. La partie physisorbée éventuelle du dernier incrément de chimisorption est comptée avec incrément suivant qui est entièrement physisorbé.

Il convient de souligner que la chaleur de chimisorption est sensiblement constante pendant toute la durée du phénomène.

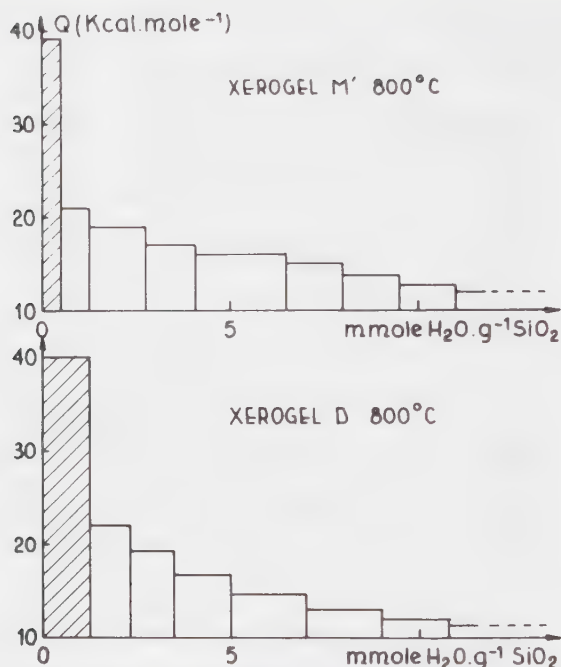


Fig. 34 - Courbes de chaleur différentielle de l'adsorption de l'eau sur les gels M' et D déshydratés 8 heures à 800° C.

Par ailleurs il faut noter que la chaleur de réhydratation des "doubles ponts oxygène" augmente avec la température du contact vapeur-d'eau - solide (40 kcal/mole à 25° C, 45 kcal/mole à 150° C). Il apparaît également que le nombre de ces sites réagissant avec la vapeur d'eau augmente avec la température du contact, c'est-à-dire avec la température d'utilisation du microcalorimètre. On peut penser que l'action de la température rend le "double pont oxygène" plus réactif vis-à-vis de la vapeur d'eau.

La méthode précédemment exposée permet de déterminer

quantitativement les sites de chimisorption de l'eau sur les échantillons. Nous avons consigné dans les tableaux XXIII, XXIV et XXV, les résultats obtenus avec les gels D, M' et E' pour différentes températures de contact : 30, 70 et 150° C. Nous constatons une augmentation du nombre des sites réactifs de l'ordre de 10 à 15 % selon les échantillons, lorsque la température de contact s'élève de 30 à 150° C.

Températures de réhydratation	Températures T° C de déshydratation préalable							
	150	200	300	400	500	600	700	800
30° C	0,10	0,05	0,20	0,35	0,50	0,55	0,45	0,30
70° C	0,10	0,06	0,20	0,37	0,50	0,60	0,47	0,35
150° C	-	0,03	0,25	0,32	0,53	0,60	0,50	0,32
N(DPH ₂ O, T) évalué par réhydratation	-	-	0,25	0,40	0,55	0,63	0,50	0,35
Nombre de sites créés par la condensation des silanols superficiels entre 200 et T°C calculés à partir des résultats de la deutération			0,25	0,45	0,70	0,80	1,00	1,10

G E L M'

Tableau XXIII : Dosage des sites de chimisorption par microcalorimétrie (en millimole H₂O/g SiO₂)

Températures de réhydratation	Températures T° C de déshydratation préalable							
	150	200	300	400	500	600	700	800
30° C	0,15	0,10	0,45	1,00	1,00	1,05	1,00	0,90
70° C	0,15	0,10	0,47	1,05	1,07	1,10	1,05	1,00
150° C	-	0,05	0,50	1,00	1,05	1,15	1,10	1,05
N(DPH ₂ O, T) évalué par réhydratation	-	-	0,50	1,05	1,10	1,15	1,10	1,00
Nombre de sites superficiels créés lors de la 1ère déshydratation et calculés par deutération			0,60	1,15	1,60	2,00	2,10	2,22

G E L D

Tableau XXIV : Dosage des sites de chimisorption par microcalorimétrie (en millimole H₂O/g SiO₂)

Lorsque la température de déshydratation préalable est supérieure à 200° C on dose les "doubles ponts oxygène" réactifs vis-à-vis de la vapeur d'eau, notés à T° C N(DPH₂O, T).

Nous avons reporté dans l'avant dernière ligne de chaque tableau les valeurs du nombre des "doubles ponts oxygène" déterminées à partir des expériences de réhydratation à température ordinaire et obtenues après avoir maintenu le gels plusieurs heures à 200° C. Ce qui explique que l'on trouve plus de "doubles ponts" par cette méthode

que par calorimétrie. En effet, au cours de la montée à 200° C le nombre de ces sites réactifs s'accroît et durant ce traitement thermique une plus grande quantité d'eau se trouve chimisorbée sur le solide. On constate en effet à la lecture des tableaux XXIII, XXIV et XXV que la meilleure concordance est observée entre la troisième et la quatrième ligne.

Températures de réhydratation	Températures de déshydratation préalable							
	T° C							
	150	200	300	400	500	600	700	800
30° C	0,10	0,08	0,18	0,30	0,47	0,60	0,70	0,45
70° C	0,10	0,05	0,20	0,35	0,52	0,62	0,75	0,50
150° C	-	0,03	0,20	0,35	0,52	0,65	0,75	0,50
N(DPH ₂ O, T) évalué par réhydratation	-	-	0,25	0,35	0,55	0,60	0,70	0,50
Nombre des sites superficiels créés par la 1ère déshydratation et calculés par deutération	-	-	0,20	0,32	0,60	0,65	0,75	0,90

AEROGEL E'

Tableau XXV : Dosage des sites de chimisorption par microcalorimétrie (en millimole H₂O/g SiO₂)

Le nombre des sites de chimisorption de l'eau par liaisons hydrogène "renforcées" figure dans les colonnes $T = 150^{\circ}$ et $T = 200^{\circ}$ C des tableaux XXIII, XXIV et XXV. On remarque que ce genre de liaison a tendance à se former plutôt à 30 qu'à 70 ou 150° C. Ces liaisons hydrogène qui retiennent les molécules d'eau sur le solide peuvent également exister pour T supérieure à 200° C mais on ne peut les distinguer de la chimisorption sur les "doubles ponts oxygène" et leurs possibilités de formation diminuent rapidement avec la déshydratation de la surface au dessus de 200° C.

La comparaison des deux dernières lignes de ces tableaux montre que l'on peut effectivement admettre que les sites de réhydratation sont créés par la condensation de deux silanols superficiels au cours du processus de déshydratation préalable. Au fur et à mesure que la température de ce traitement thermique croît on peut remarquer un désaccord qui s'accroît entre les deux séries de valeurs obtenues. Cet écart traduit le caractère irréversible de la réhydratation lorsque la température s'élève au dessus de 500° C. L'élimination d'une molécule d'eau peut alors conduire selon la position relative des deux silanols réagissant à la formation d'un point siloxane non actif vis-à-vis de la réhydratation.

La différence entre le nombre des "doubles ponts oxygène" évalués par deutération et par microcalorimétrie à 150° C (ligne (5) et (3) des tableaux XXIII, XXIV et XXV) représente une évaluation des ponts siloxanes formés à la surface des échantillons par l'élévation de la température.

IV - CONCLUSION

L'action de l'eau sur les silices poreuses, déshydratées à différentes températures, permet d'apprécier le caractère non réversible de leur déshydratation. Pour cela la seule méthode possible est de comparer les quantités d'eau retenues par le solide après réhydratation avec l'eau de constitution superficielle correspondante du gel vierge.

Les résultats obtenus permettent de distinguer deux phénomènes qui expliquent les différences observées entre les quantités fixées par réhydratation et les quantités accessibles sur le gel vierge. Ces différences sont positives jusqu'à une température de déshydratation de 500° C environ, ou négatives pour les températures supérieures. Le premier phénomène s'explique par la régénération d'une certaine proportion de l'eau de constitution interne qui devient de ce fait accessible, le second est la conséquence de la non réactivité des ponts siloxanes qui se forment à partir de 500° C environ.

Par ailleurs, les mesures microcalorimétriques montrent que la réhydratation des silices poreuses par la vapeur d'eau, correspond à plusieurs mécanismes. En effet, la microcalorimétrie qui nous donne directement les énergies d'adsorption de l'eau, permet de distinguer :

- la physisorption de l'eau moléculaire sur les échantillons déshydratés à basse température (inférieure à 120° C) mettant

en jeu une ou deux liaisons hydrogène.

- la chimisorption par "liaison hydrogène renforcée" (énergie de fixation nette de l'ordre de 18 kcal/mole) pour les échantillons dégazés entre 120 et 200° C environ.
- la chimisorption par rupture de double ponts (énergie de fixation nette de l'ordre de 30 kcal/mole) conduisant à la formation de silanols pour les échantillons déshydratés entre 200 et 1 100° C.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'étude que nous avons réalisée a porté sur quatre types de silices poreuses de texture très différente : deux xérogels M' et D, un Aérogel E' et un Aérosil S.

L'objet essentiel du présent travail était d'essayer de préciser les mécanismes de déshydratation mis en jeu lors du traitement thermique sous vide des silices poreuses et de déterminer la nature et les propriétés de l'eau de constitution interne.

Les résultats ont été obtenus, d'une part par microcalorimétrie qui permet de déterminer les modes et les énergies de liaison entre le solide et un réactif quelconque, d'autre part, grâce à différentes méthodes d'investigations comprenant : la thermogravimétrie, la cinétique, la deutération et l'action de l'eau légère.

- L'étude de la déshydratation par microcalorimétrie ou par chauffage sous vide (soit directement soit par paliers de températures) a montré que le dégagement d'eau est continu lorsqu'on chauffe un gel depuis la température ordinaire jusqu'à 150° C. La microcalorimétrie a permis de définir le domaine d'existence de l'eau d'adsorption physique : sont physiquement adsorbées toutes les molécules dont la chaleur nette de désorption est inférieure à 10 - 12 kcal/mole, ce qui correspond à une température de déshydratation inférieure à 120° C environ. Ces molécules sont retenues sur le tapis hydroxylique super-

ficiel des silices poreuses par deux liaisons hydrogène. Des expériences de thermocinétique nous ont permis de définir l'état de cette surface selon les températures T de traitement. Les silices poreuses présentent en effet à l'adsorbat une surface homogène pour T inférieur à 120 - 150° C environ et une surface hétérogène pour T supérieur à 150° C.

- Les résultats de thermogravimétrie ont permis de calculer le nombre total de radicaux OH que comportent les échantillons pour chaque état d'hydratation. Il est apparu par ailleurs, à la suite de l'étude cinétique, un phénomène de déshydratation lente qui nous a conduit à admettre l'existence "d'eau de constitution interne" que nous avons définie par son inaccessibilité à la vapeur d'eau lourde et que nous avons dosée par deutération.

- Nous avons pu préciser les propriétés et la nature de cette eau interne. Nous avons pu interpréter les résultats obtenus en considérant que le phénomène de déshydratation lente était exclusivement le fait de l'élimination de ces groupements internes. Cette diffusion de l'eau interne n'est pas bloquée par une diminution de la température de traitement et peut donc réhydrater la surface des gels dans certaines conditions, cette éventualité peut expliquer des phénomènes d'empoisonnement des sites actifs de catalyseur ayant un support de gel de silice. Par ailleurs nous avons mis en évidence deux catégories d'eau de constitution interne, coexistant dans nos échantillons : une eau moléculaire retenue au sein du solide par l'équivalent de deux liaisons "hydrogène" qui doit être présente sous forme d'inclusion au sein des particules élémentaires des gels et des groupes silanols fixés sur des atomes de silicium internes.

Selon les échantillons les proportions respectives de ces deux catégories de groupements internes varient, on peut estimer que :

- les Xérogels contiennent 50 % de ceux-ci à l'état d'eau d'inclusion et 50 % à l'état de silanols internes.
- L'Aérogel E', respectivement 15 % et 85 %.
- L'Aérosil, respectivement 5 % et 95 %.

L'étude de l'action de la vapeur d'eau nous a enfin permis de constater que la réhydratation des silices poreuses n'est pas le phénomène réversible de la déshydratation. En effet, il n'y a jamais égalité entre les quantités d'eau fixées par réhydratation et désorbées lors du premier traitement thermique. La différence positive observée est due à "l'effet piège" sur les molécules d'eau de réhydratation de la porosité créée par le départ de l'eau interne d'inclusion et la différence négative observée pour les plus hautes températures de dégazage des échantillons s'explique par la formation de ponts siloxanes non réactifs vis-à-vis de H_2O . La microcalorimétrie fournit un moyen commode pour doser les "doubles ponts oxygène". Les résultats indiquent que ces derniers commencent à apparaître aux environs de 200° C et qu'ils deviennent de plus en plus nombreux au fur et à mesure que la température de dégazage augmente jusqu'à 700° C environ, puis leur nombre décroît aux températures supérieures car une partie croissante se transforme en ponts siloxanes.

De l'ensemble des résultats, il ressort que cinq catégories de groupements peuvent être présents sur les silices poreuses ayant

subi une déshydratation sous vide à 100° C :

- La première catégorie (énergie nette de fixation de 10 à 12 kcal/mole) est composée d'eau moléculaire physiquement adsorbée à la surface du gel par une ou deux liaisons hydrogène.

- La deuxième (énergie nette de fixation de 18 à 20 kcal/mole) comprend de l'eau moléculaire chimisorbée sur la surface du gel par plusieurs liaisons hydrogène "renforcées".

- La troisième (énergie nette de formation de l'ordre de 35 kcal/mole) est constituée par des groupements silanols superficiels.

- La quatrième (énergie nette de désorption 8 à 10 kcal/mole) peut être qualifiée d'eau moléculaire d'inclusion.

- Des hydroxyles d'un cinquième type sont inaccessibles aux réactifs utilisés. On peut admettre qu'ils sont fixés à l'état de silanols sur des atomes de silicium au sein des particules élémentaires du gel.

Ces différentes espèces d'hydroxyles participent de la façon suivante aux processus de déshydratation :

- L'eau physiquement adsorbée est facilement évacuée par un chauffage modéré de l'échantillon jusqu'à 120° C.

- L'eau moléculaire irréversiblement fixée sur le gel est éliminée entre 150 et 250° C environ.

- Les hydroxyles superficiels se condensent et sont désorbés à l'état de molécules d'eau à partir de 200° C et de façon continue jusqu'à 1 150° C en donnant soit des "doubles ponts oxygène" soit des ponts siloxanes aux températures supérieures à 600 - 700° C.

- L'eau moléculaire d'inclusion commence à diffuser à 150° C selon un processus de déshydratation lente jusqu'à 500 - 600° C. A plus haute température sa désorption est rapide.

- Les hydroxyles des silanols internes commencent à être éliminés à 200° C. Pour les températures de dégazage supérieure à 600° C pour les Xérogels ou 800° C pour les Aérogels, il n'existe plus de tels groupements au sein des particules de gel.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. K. ILLER The Colloïd Chemisty of Silica and Silicates
Cornel Univ. PRESS 1955
- (2) J. BASTICK, Chimie et Industrie, 78, 9, 1957
- (3) G. DALMAI, A. FRACHON de PRADEL ET B. IMELIK,
2ème congrès de Catalyse, PARIS 1960
- (4) I. D. CHAPMAN et M. L. HAIR, Journal of. Catal., 2, 145
1963
- (5) I. SHAPIRO et I. M. KOLTHOFF, J A C S, 72, 776, 1950
- (6) J. F. GOODMAN et S. J. GREGG, J. Chem. Soc., 694, 1959
- (7) M. BAVEREZ, Thèse, NANCY, 1966
- (8) I. SHAPIRO et H. G. WEISS, J. Phys. Chem., 57, 219, 1953
- (9) J. J. FRIPIAT et U. UYTTERHOEVEN, J. Phys. Chem., 66,
800, 1962

- (10) V. YA DAVYDOV, A. V. KISELEV et L. T. ZHURAYLEV,
TFS, 60, 2254, 1964
- (11) J. FRAISSARD, Thèse, PARIS 1961
- (12) J. BASTICK, Thèse, NANCY 1958
- (13) CARTERET et IMELIK , Bull. Soc. Chim., 18, 864, 1951
- (14) CARTERET et IMELIK, J. Chimie physique, 51, 625, 1954
- (15) KSW. SING et JD. MADELEY, J. Appl. Chem., 3, 549, 1953
- (16) B. CHARLES MESSANCE et F. PEQUIGNOT, communication
personnelle
- (17) BLANCHET et MALAPRADE, Chimie analytique, Vol. 49
n°1, 11, 1967
- (18) S. BRUNAUER, P. H. EMMET et E. TELLER, J. Am. Chem.
Soc., 60, 309, 1038
- (19) S. BRUNAUER, The Adsorption of gases and vapors - OXFORD
UNIVERSITY PRESS - LONDON 1953
- (20) C. PIERCE, J. Phys. Chem., 57, 149; 1953
- (21) A. V. KISELEV, The structure and properties of porous
materials, buttenworths scientific publications , LONDON .1958

- (22) N. K. NAIR et J. M. THORR, TFS, 61, 975, 1965
- (23) K. S. W. SING et J. D. MADELEY, J. appl. Chem., 4, 617, 1954
- (24) E. CALVET, J. Chim. Phys., 579, 1951
- (25) E. CALVET, C R A S, 232, 964 - 966, 1951
- (26) E. CALVET et H. PRAT, "Microcalorimétrie", DUNOD éd. 1958
- (27) G. LAVILLE, C R A S, 240, 1195, 1955
- (28) M. R. BASILIA, J. Chem. Physics, 35, 1151, 1961
- (29) J. LE BOT et S. LE MONTAGNER, J. Phys. et radium, 16, 163, 1955
- (30) J. M. THORP, TFS, 55, 452, 1959
- (31) E. CALVET, J. of Polymer Sciences, 8, 163, 1952
- (32) N. K. NAIR et J. M. THORP, TFS, 61, 962, 1965
- (33) K. S. W. SING et J. D. MADELEY, J. Appl. Chem., 4, 365, 1954
- (34) H. A. BENESSI et A. C. JONES, J. Phys. Chem., 63, 179, 1959

- (35) B. J. HARRIS et P. H. EMMET, J. Phys. Chem., 53, 811, 1949
- (36) EMSCHWILLER, L'adsorption physique, Tome II, page 795
- (37) J. H. de BOER et J. M. WLEESKENS, Konindl. Ned. Akad. Wetenschap. Proc., B 60, 1, 1957 et B61, 1, 1958
- (38) G. I. YOUNG, J. COLLOID Sci., 13; 67, 1958
- (39) C. NACCACHE et B. IMELIK, BSC, 553, 1961
- (40) J. BANDIERA, Thèse, LYON, 1965
- (41) J. H. de BOER, M. E. HERMANS et J. M. VLEESKENS, Konindl. Ned. Akad. Wetenschap. Proc., B60, 44, 1957
- (42) W. A. WEYL, New approach to surface chemistry and to hétérogénous catalysis, Pensylvanie, 1951
- (43) B. B. DARLOW et R. A. ROSS, NATURE, 198, 988, 1963
- (44) N. HENRY et R. A. ROSS, J. Chem. Soc., 4265, 1962
- (45) P. L. WALKER, F. RUSINKO et L. G. AUSTIN, Adv. in Catalysis, XI, 133, 1959
- (46) A. WHEELER, Adv. in Catalysis, III, 249, 1951

- (47) A. WHEELER, Catalysis, II, 105, 1955
- (48) E. W. THIELE, Ind. Eng. Chem., 31, 916, 1939
- (49) S. Y. ELOVICH et G. M. ZHABROVOVA, J. Chim. Phys. URSS, 13, 1716, 1939
- (50) Y. ZELDOWITCH et S. ROGINSKY, Acta Physico Chemica URSS, 1, 554, 1934
- (51) H. AUSTIN - TAYLOR et N. THON, JACS, 74, 4169, 1952
- (52) M. Mc. LINTOCK, NATURE, 216, 1204, 1967
- (53) S. C. LIANG et H. S. TAYLOR, JACS, 69, 1306, 1947
- (54) R. G. HALDEMAN et P. H. EMMET, JACS, 78, 2917, 1956
- (55) J. J. FRIPIAT et M. C. GASTUCHE, Bull. Soc. Chim., 626, 1958
- (56) M. CASTAGNE, M. BAVEREZ et J. BASTICK, id, 1292, 1965
- (57) N. R. MOORE et M. R. WARD, J. Phys. Chem., 64, 832, 1960
- (58) G. C. PIMENTEL, M. GARLAND et C. JURA, JACS, 75, 803, 1953
- (59) J. UYTTERHOEVEN, M. SLEEX et J. J. FRIPIAT, Bull. Soc.

Chim., 1800, 1965

- (60) V. A. DZISKO, A. VISHNESKAJA et V. S. CHESALOVA, Zh. fiz. KHIM., 24, 1416, 1950
- (61) J. H. de BOER et J. M. VLEESKENS, Kon. Ned. Akad Wetenschap. Proc., Série B, 61, 3, 1958
- (62) W. STÖBER, KOLLOID Z., 145, 17, 1956
- (63) D. BARTHOMEUF, R. DEVAUX, Y; TRAMBOUZE et M. PRETTRE, C. R., 264, 188, 1967
- (64) Y. KODRATOFF, G. DALMAI, C. NACCACHE et M. PRETTRE, CRAS, série c, 263, 509, 1966
- (65) D. BARTHOMEUF, M. PERRIN et Y. TRAMBOUZE, CRAS, série C 252, 4154, 1961
- (66) D. BARTHOMEUF, M. PERRIN et Y. TRAMBOUZE, BSC, série C 605, 1966
- (67) W. MOULSON et J. ROBERTS, TFS, 57, 1208, 1961
- (68) F. H. HAMBLETON, J. A. HOCKEY et J. A. G. TAYLOR, TFS, 62, 795, 1965
- (69) G. CORNIER, M. BAVEREZ et J. BASTICK, BSC, 2707, 1968

- (70) La Constitution des Molécules, J. BARRIOL, GAUTHIER VILLARS, 1958
- (71) C. G. SHULL, P. B. ELKIN, and L. C. ROESS, JACS, 70, 1410, 1948
- (72) The Colloid Chemistry of Silica, R. K. ILLER, pages 185 et 244, Cornell University Press, 1955
- (73) J. B. PERI et A. L. HENSLEY, Journal Of Physical Chemistry, 72, 2926, 1968
- (74) Liaisons et Propriétés Chimiques, J. A. A. KETELAAR, page 54, DUNOD, 1960
- (75) L. R. SNYDER et J. W. WARD, Journal of Phys. Chem., 70, 3941, 1966
- (76) J. A. HOCKEY, Chem. Ind., 57, 1965
- (77) J. A. G. TAYLOR et J. A. HOCKEY, Journal of Phys. Chem., 70, 2169, 1964
- (78) M. BAVEREZ, B. HATIER, M. BASTICK et J. BASTICK, BSCF, 1298, 1964
- (79) J. FOLMAN et M. YATES, Proc. Roy. Soc., A 246, 32, 1958
- (80) J. FOLMAN et M. YATES, J. Phys. Chem., 63, 183, 1959

- (81) R. MAC DONALD, J. Phys. Chem., 62, 1168, 1958
- (82) A. V. KISELEV, Quaterly Rev. , 15, 99, 1961
- (83) C. NACCACHE, J. FRANCOIS - ROSSETTI et B. IMELIK,
Bul. Soc. Chim. , 404, 1959
- (84) C. NACCACHE et B. IMELIK, Bull. Soc. Chim., 553, 1961
-

TABLE des MATIERES

<u>INTRODUCTION</u>	1
 CHAPITRE I : <u>CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS</u> <u>ETUDIES</u>	5
I - Analyse chimique.....	6
II - Texture des échantillons.....	7
 CHAPITRE II : <u>ETUDE DE L'EAU "D'ADSORPTION PHYSI-</u> <u>QUE" DES GELS DE SILICE</u>	14
I - Appareillage.....	15
II - Mode opératoire et résultats.....	26
Etude thermocinétique de la désorption, 26 - et de l'adsorption, 30	
III - Conclusion.....	39
 CHAPITRE III : <u>ETUDE DE L'EAU DE CONSTITUTION</u> <u>DES GELS DE SILICE</u>	41
I - Introduction.....	41
II - Etude de la déshydratation sous vide.....	42
1°) Teneur en eau totale des échantillons.....	42
Mode opératoire 42 - Résultats, 45.	
2°) Etude cinétique de la déshydratation sous vide.....	51
Mode opératoire, 51 - Courbes cinétiques, 53 - Energies d'activation, 57 - Transformés	

d'Elovich, 60.

III - Etude de l'échange isotopique H - D entre les silices poreuses et la vapeur d'eau lourde.	65
1°) La deutération.	65
a) Introduction.	65
b) La réaction d'échange isotopique.	66
1. Mode opératoire, 66 - 2. Analyse H_2O/D_2O ; 68 - 3. Etude des paramètres de l'échange, 72.	
c) Dosage de l'eau interne.	76
d) Conclusion.	81
2°) Interprétation et discussion des résultats de la deutération.	84
a) Comparaison Aérogels - Xérogels.	84
b) Densités superficielles.	88
IV - Conclusion.	91

CHAPITRE IV : PROPRIETES ET NATURE DE L'EAU

INTERNE DES SILICES POREUSES.

I - Introduction.	93
II - Les propriétés de l'eau interne.	94
1°) Comportement de l'eau de constitution au cours d'une déshydratation.	95
Elimination eau interne, 96.	
2°) La migration de l'eau interne.	101
III - Nature de l'eau interne.	107
Etude microcalorimétrique, 111.	

CHAPITRE V : ETUDE DE LA REHYDRATATION.

I - Introduction.	116
------------------------	-----

II - Etude de la réhydratation par thermogravimé-	
trie et par deutération.....	116
A - Réhydratation à 25° C.....	117
Mode opératoire, 117 - Résultats, 118.	
B - Réhydratation à 100° C.....	121
C - Cinétique de désorption des gels réhydratés..	123
III - Etude microcalorimétrique de la réhydratation..	125
Mode opératoire, 125 - Résultats, 129 - Cha-	
leurs différentielles d'adsorption, 134.	
IV - Conclusion.....	142
<u>CONCLUSION GENERALE</u>	144
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	149

Nom de l'Etudiant : MAURICE CASTAGNE

Nature de la thèse : DOCTORAT D'ETAT

" Contribution à l'étude de l'eau de constitution
des silices poreuses "

Vu, Approuvé

et Permis d'Imprimer

NANCY, le 6 octobre 1969

Le DOYEN

J. AUBRY

Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et ne
peut en aucun cas être vendu.

Achevé d'imprimer le 20 octobre 1969
à l'Atelier de Documentation Universitaire
3, Rue Sellier, 3 NANCY

Dépôt légal N° 546 Faculté des Sciences Editeur
4ème trimestre 1969

